

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SIEBENTER BAND

Mit 114 Textfiguren

(Ausgegeben Oktober + November 1921)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

UND

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1 9 2 1

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Inhalt.

	Seite
M. Volmer und I. Estermann, Über den Verdampfkoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber	1
M. Volmer und I. Estermann, Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen	13
H. Rosenberg, Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen in der Nähe des Entladungspotentials und ihr Einfluß auf die Ergebnisse photometrischer Messungen	18
B. Gudden und R. Pohl, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit	65
R. Mecke, Über Seriengesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Jods .	73
A. Sommerfeld u. G. Wentzel, Über reguläre und irreguläre Dubletts .	86
R. Seeliger und E. Schramm, Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß. III. Vervollständigung des Beobachtungsmaterials	93
Hans Küstner, Der entstellende Einfluß des Spektrometerkristalls auf das kontinuierliche Röntgenspektrum	97
W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Mischungen von Quecksilberisotopen	111
Walther Gerlach u. Otto Pauli, Das Gitter des Magnesiumoxyds . . .	116
Max Born, Über elektrostatische Gitterpotentiale	124
A. Magnus, Beitrag zur Born-Brodyschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen	141
G. Schweikert, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Karl Uller: „Tonerzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen“	144
M. Polanyi, Das Röntgen-Faserdiagramm. (Erste Mitteilung)	149
Margarete Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, Über Faserstruktur bei Metallen. (Erste Mitteilung)	181
Hertha Sponer, Über die Häufigkeit unelastischer Zusammenstöße von Elektronen mit Quecksilberatomen	185
Satyendra Ray, Über parallele Störungen von parallelen erdmagnetischen und erdelektrischen Elementen	201
Peter Pringsheim, Über die Abweichungen von der Stokesschen Regel bei der Erregung der Joddampf-Fluoreszenz	206
M. Born, Zur Thermodynamik der Kristallgitter	217
Otto Stern, Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld	249
G. Hoffmann, Zur experimentellen Entscheidung der Frage der Radioaktivität aller Elemente. II	254

	Seite
R. Urbschat, Die reversible magnetische Permeabilität des Eisens bei hohen Frequenzen	260
O. Chwolson, Zur Frage über die Struktur des Atomkernes	268
G. Szivessy, Zur magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen	285
Clemens Schaefer, Eine Bemerkung zum T^3 -Gesetz der spezifischen Wärmen fester Körper	287
Clemens Schaefer und Martha Schubert, Ultrarote Eigenfrequenzen der Selenate und Chromate	297
Clemens Schaefer und Martha Schubert, Ultrarote Eigenfrequenzen der Chlorate, Bromate, Jodate	309
Clemens Schaefer und Martha Schubert, Ultrarotes Reflexionsvermögen von SiO_2	313
Friedrich Groß, Über die Berechnung der Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffektes	316
M. Polanyi, Über die Natur des Zerreißvorganges	323
Paul Knipping, Die Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe . . .	328
Elis Hjalmar, Beiträge zur Kenntnis der Röntgenspektren	341
A. S. Eddington, Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne	351
A. Landé, Über den anomalen Zeemaneffekt (II. Teil)	398
Reinhold Fürth, Bemerkungen zu Herrn Kurt Wolters Arbeit „Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck“ .	406
Karl Uller, Eine Antwort zu meinem Vortrag über Tonerzeugung . . .	408
Adolf Smekal, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn D. Coster: „Zur Systematik der Röntgenspektren“	410
Autorenregister	413

Über den Verdampfungskoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber.

Von **M. Volmer** und **I. Estermann** in Hamburg.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1921.)

Läßt man einen Dampf von konstantem Druck sich abscheiden an einer kalten Wand, deren Temperatur so niedrig ist, daß die Wiederverdampfung zu vernachlässigen ist, so ergibt sich die maximale Abscheidungsgeschwindigkeit G , gemessen in Gramm pro Sekunde und Quadratzentimeter, gleich der Zahl der auftreffenden Molekeln. Diese beträgt $1/4 \cdot n \cdot \bar{c}$ und für G findet sich, wenn die Masse einer Molekel m ist,

$$G = \frac{1}{4} \cdot n \cdot \bar{c} \cdot m = \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p.$$

Darin bedeutet p den Druck des Dampfes in Dynen pro Quadrat-zentimeter, M , T , R wie üblich Molargewicht, absolute Temperatur und Gaskonstante. Wird von den auftreffenden Molekülen nur der Bruchteil α kondensiert, der Rest reflektiert, so ist:

$$G = \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p.$$

Befindet sich das Kondensat auf der Temperatur, die dem Dampfdruck p entspricht, so ist Gleichgewicht vorhanden, d. h. die Verdampfungsgeschwindigkeit ist gleich der Kondensationsgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich für die Verdampfung in das Vakuum derselbe Ausdruck:

$$G = \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p.$$

Diese Beziehung findet sich zuerst bei Langmuir¹⁾.

Versuche, den Wert der Größe α experimentell zu ermitteln, sind von Marcelin²⁾, Knudsen³⁾ und Bennewitz⁴⁾ ausgeführt worden, haben aber nicht zu völlig eindeutigen Ergebnissen geführt. Bei Marcelin gestattete offenbar die benutzte Versuchsanordnung es nicht, die gesuchte Größe zu messen. Knudsen findet für α bei Quecksilber von

¹⁾ I. Langmuir, Phys. ZS. **14**, 1273, 1913.

²⁾ R. Marcelin, C. R. **158**, 1419 u. 1674, 1914.

³⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **47**, 697, 1915; **50**, 472, 1916.

⁴⁾ K. Bennewitz, ebenda **59**, 193, 1919.

19,45° den Wert von 0,95 bei -140° sehr genau 1, Bennewitz für Kadmium α Werte von 0,388 bis 0,65 und für Quecksilber solche von 0,65 bis 1,08. Die beiden letztgenannten Forscher ziehen aus ihren Ergebnissen den Schluß, daß in allen Fällen $\alpha = 1$ ist. Da aber andererseits Versuche von Gross und Volmer¹⁾ über Kristallbildung dafür sprechen, daß α für feste Körper kleiner als 1 sein muß, so schien es uns notwendig, experimentelle Unterlagen über einen größeren Temperaturbereich zu gewinnen.

Bei der Ausarbeitung unserer Methoden wurde besonders Gewicht gelegt auf höchstes Vakuum, Vermeidung von Schliffen und größte Reinheit der verdampfenden und kondensierenden Oberflächen.

Wir bestimmten α erstens durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers im Temperaturbereich von $+59^{\circ}$ bis -64° und zweitens durch Reflexionsversuche an festen Quecksilberoberflächen.

Versuchsreihe A.

Experimentelle Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers im Temperaturbereich von $+59^{\circ}$ bis -64° .

Erste Versuchsanordnung. In einem doppelwandigen, hochgradig luftleer gemachten Glasgefäß von der in Fig. 1 dargestellten Form befand sich etwas Quecksilber im Zwischenraum zwischen den beiden

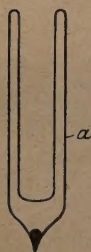


Fig. 1.

Wänden. Der Apparat wurde mit einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert und während des Auspumpens auf etwa 350° erhitzt, um alle an den Wänden adsorbierten Gase weitgehend zu vertreiben. Dann wurde das Quecksilber aus einem seitlichen Ansatz hineindestilliert und der Apparat von der Pumpe abgeschmolzen. Das erzielte Vakuum betrug etwa 10^{-5} mm. Zur Messung wird an die Innenseite der äußeren Wand ein Quecksilbertropfchen a gebracht, das mit einem Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet werden kann, dann wird das Röhrchen in ein Temperaturbad (Becherglas) gestellt und inwendig mit flüssiger Luft gefüllt. Das Quecksilber verdampft und schlägt sich an der gegenüberliegenden gekühlten Wand nieder. Der Durchmesser des Tröpfchens wird in bestimmten Zeiten abgelesen und auf diese Weise die Geschwindigkeit der Radiusabnahme bestimmt.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit, das ist die pro Sekunde durch die Flächeneinheit verdampfte Quecksilbermenge, berechnet sich nun wie folgt: Die Tröpfchen bilden Kugelabschnitte, deren Grund-

¹⁾ R. Gross und M. Volmer, ZS. f. Phys. 5, 188, 1921.

kreis auch durch das Mikroskop gemessen werden kann. Sein Radius ϱ ergab sich ziemlich genau zu

$$\varrho = 3/4 r$$

(Fig. 2), wenn r den Radius der Kugel bezeichnet. Dieses Verhältnis erwies sich innerhalb des Bereiches der Größenänderung der Tröpfchen bei unseren Versuchen als konstant. Daraus ergibt sich die Höhe h des Kugelabschnittes zu $5/3 r$. Die Verdampfungsgeschwindigkeit pro Quadratcentimeter ist nun die Massenabnahme dividiert durch die augenblickliche Oberfläche, also

$$G = \frac{\frac{dJ}{dt} \cdot D}{O},$$

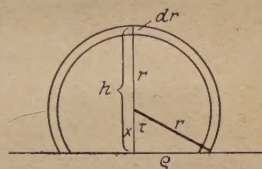


Fig. 2.

wenn J das Volumen, O die Manteloberfläche des Kugelabschnittes und D das spezifische Gewicht des Quecksilbers bedeutet. Die Beobachtung gibt uns die Geschwindigkeit der Radiusabnahme $v = \frac{dr}{dt}$ in cm/sec (ein Teilstrich des Mikrometers gleich $2 \cdot 10^{-3}$ cm). Es ist nun

$$G = \frac{dJ}{dt} \cdot \frac{D}{O} = \frac{dJ}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} \cdot \frac{D}{O} = \frac{dJ}{dr} \cdot v \cdot \frac{D}{O}.$$

Ferner ist:

$$J = \frac{\pi}{3} \cdot h^2 \cdot (3r - h)$$

also hier:

$$J = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{25}{9} \cdot \frac{4}{3} \cdot r^3,$$

$$\frac{dJ}{dr} = \pi \cdot \frac{25}{9} \cdot \frac{4}{3} \cdot r^2,$$

ferner:

$$O = 2\pi r h = \frac{10}{3} \cdot \pi \cdot r^2,$$

also:

$$G = \frac{\frac{\pi}{3} \cdot \frac{25}{9} \cdot \frac{4}{3} \cdot r^2}{\frac{10}{3} \cdot \pi \cdot r^2} \cdot v \cdot D$$

$$G = \frac{10}{9} \cdot v \cdot D.$$

Diese Formel würde streng gelten, wenn wirklich alle Moleküle, die die Kugeloberfläche verlassen, die gekühlte Wand treffen würden. Nun trifft ein Teil jedoch auf die ungekühlte Außenwand, wird hier

nach dem Cosinusetz¹⁾ reflektiert und kann von dort aus die Kugel wieder treffen. Die Größe dieser Rückstrahlung, deren Berechnung wir Herrn Baule und Herrn Möller verdanken, beträgt sehr angenähert:

$$\frac{R}{A} = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{x}{a}\right)^2,$$

wo R die Rückstrahlung, A die Ausstrahlung des Kegels bedeutet und $x = h - r$ ist. Für unseren Fall $x = \frac{2}{3}r$ wäre $\frac{R}{A} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{9} = 5,5$ Proz. der Gesamtemission. Um den wahren Wert von G zu erhalten, muß man also noch die rechte Seite der obigen Gleichung mit 1,055 multiplizieren und erhält:

$$G = 1,055 \cdot 10/9 \cdot v \cdot D = 16 \cdot v.$$

Nun erhebt sich noch die Frage, ob während des Verdampfens das Tröpfchen tatsächlich die Temperatur des äußeren Bades besitzt. Aus der Wärmeleitfähigkeit des Glases sowie der Verdampfungswärme des Quecksilbers ließ sich berechnen, daß die Temperaturdifferenz zwischen Tröpfchen und Temperaturbad bis 40°C keine Rolle spielt; bei 50°C beträgt sie etwa 1° und bei 60°C etwa 2°. Bei der Berechnung der Versuchsergebnisse sind daher die Temperaturen entsprechend korrigiert worden.

Tabelle 1. Ergebnisse der Tröpfchenversuche.

Beobachtet					Berechnet			$\frac{G_{\text{beob}}}{G_{\text{max}}}$
T	t	c	v	G_{beob}	p	$\sqrt{\frac{M}{T}}$	G_{max}	α
0°	0°	0,0375	$0,625 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	0,2462	0,86	$9,3 \cdot 10^{-6}$	1,07
22°	22°	0,25	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$67 \cdot 10^{-6}$	1,8676	0,83	$67,9 \cdot 10^{-6}$	0,99
30°	30°	0,5	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$132 \cdot 10^{-6}$	3,676	0,81	$130,4 \cdot 10^{-6}$	1,01
40°	40°	1,0	$16,7 \cdot 10^{-6}$	$267 \cdot 10^{-6}$	8,05	0,80	$282 \cdot 10^{-6}$	0,95
50°	49°	1,75	$32,5 \cdot 10^{-6}$	$520 \cdot 10^{-6}$	16,008	0,79	$555 \cdot 10^{-6}$	0,94
61°	59°	4,0	$67,0 \cdot 10^{-6}$	$107 \cdot 10^{-5}$	30,682	0,77	$103 \cdot 10^{-5}$	1,04

T = Badtemperatur,

t = Tröpfchentemperatur,

c = Abnahme des Durchmessers in Teilstrichen pro Minute (ein Teilstrich = $2 \cdot 10^{-3}$ cm),

v = Abnahme des Radius in cm/sec,

p = Dampfdruck des Quecksilbers in Dyn/cm² (nach Knudsen, Ann. d. Phys. 29, 179, 1909),

G_{beob} = beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit,

G_{max} = Maximale Verdampfungsgeschwindigkeit.

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) 48, 1113, 1915.

Die α -Werte schwanken mit maximal 7 Proz. Abweichung um den Wert 1 herum; die Methode scheint also frei von einseitig wirkenden Fehlerquellen zu sein. Die Abweichungen lassen sich wohl dadurch erklären, daß die mikroskopische Betrachtung durch zwei gekrümmte Glasflächen und eine Wasserschicht sehr erschwert ist und man infolgedessen keine absolut scharfen Bilder erhält. Überhaupt waren wir überrascht, mit dieser einfachen Anordnung so gut stimmende Zahlen zu erhalten, während wir nach den Arbeiten von Knudsen und Bennewitz auf die größten Schwierigkeiten gefaßt waren.

Mit dem Temperaturbereich von 0° bis 60° war die Leistungsfähigkeit dieser Versuchsanordnung erschöpft; bei weiterer Steigerung der Temperatur ging die Verdampfung zu schnell, bei Temperaturen unter 0° zu langsam, um noch exakt beobachtet werden zu können. Für diese wurde daher eine neue Methode ausgearbeitet.

Weiter oberhalb 60° wird wegen der zu klein werdenden freien Weglänge überhaupt die Bedingung schwer zu realisieren sein, daß praktisch keine Molekel zurückkehrt.

Zweite Versuchsanordnung. Die für Temperaturen unter 0° angewandte Methode beruht auf der Messung der kondensierten Quecksilberbeschläge durch ihre elektrische Leitfähigkeit.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 3 und 4 dargestellt. In den Boden des inneren Gefäßes sind zwei Platindrähte, a und a_1 , als Elektroden eingeschmolzen, die in kleine Quecksilbernäpfchen b und b_1 münden, in welche die der Stromzuführung dienenden Kupferdrähte, die ebenfalls mit angeschweißten Platinspitzen versehen sind, hineingesteckt werden. Der untere Teil des inneren Gefäßes trägt eine Platinkappe, die den Elektroden gegenüber einen etwa 10 mm langen und 1 mm breiten Spalt besitzt, durch den ein kleiner Teil der Quecksilberdampfmoleküle direkt auf den Boden des inneren Gefäßes auftreffen kann, während die übrigen an der Platinkappe kondensiert werden. Während des Auspumpens wird der Apparat wieder in allen Teilen auf etwa 350° erhitzt, um die an den Glaswänden absorbierten Gase zu vertreiben, sodann wird das Quecksilber in die Kugel K hineindestilliert. Nach dem Abschmelzen von der Pumpe wird die nötige Quecksilbermenge aus der Kugel K in den unteren Teil des Apparates

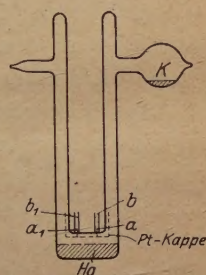


Fig. 3.

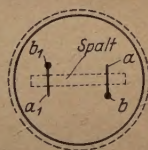


Fig. 4.

gegossen, so daß der Quecksilberspiegel etwa 3 mm von der Platinkappe entfernt ist.

Wird nun das innere Gefäß mit flüssiger Luft gefüllt, so verdampft das Quecksilber. Da die Platinkappe infolge ihres engen Anliegens und ihrer guten Wärmeleitfähigkeit ebenfalls die Temperatur der flüssigen Luft annimmt, kondensieren sich alle Moleküle, die auf sie stoßen, an ihr, und nur diejenigen, die auf den Spalt treffen, können bis zum Boden des inneren Gefäßes vordringen und schlagen sich hier in Form eines etwa 2 mm breiten Metallstreifens zwischen den Elektroden nieder. Die hier kondensierte Menge muß, gleiche Zeitabschnitte vorausgesetzt, den Verdampfungsgeschwindigkeiten proportional sein. Ferner müssen gleiche Mengen auch gleiche elektrische Widerstände haben. Allerdings liefert der Apparat nur relative Verdampfungsgeschwindigkeiten, er muß daher mit einer der bereits aus den früheren Versuchen bekannten Verdampfungsgeschwindigkeiten geeicht werden.

Die Versuche werden folgendermaßen ausgeführt: Der Apparat wird in ein Temperaturbad gestellt, in den Stromkreis einer Wheatstone'schen Brücke eingeschaltet und nach etwa 10 Minuten mit flüssiger Luft gefüllt. Dann werden die Zeiten notiert, bei welchen die Widerstände 100, 50, 30, 10 Ω usw. erreicht sind, und auf diese Weise die Widerstandskurve aufgenommen. Anfangs schien das Verfahren nicht brauchbar, weil große Unregelmäßigkeiten in der Widerstandsänderung auftraten. Nachdem aber erkannt war, daß die Erwärmung des Hg-Streifens durch den Strom die Ursache war, erhielten wir durch Anwendung möglichst schwacher Ströme von momentaner Dauer vorzüglich reproduzierbare Resultate. Die Methode läßt sich auch leicht zur Ermittlung der Dampfdruckkurven von Metallen bei tiefen Temperaturen anwenden, wenn man die Verdampfung aus einem Hohlraum erfolgen läßt. Die Widerstandsabnahmen bis 100 Ohm erfolgen nicht genügend regelmäßig, was auch nicht überrascht, da z. B. einem Widerstand von 1000 Ohm eine Dicke des Quecksilberstreifens von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ cm entsprechen würde und man bei derartigen Dimensionen nicht mehr von einer gleichmäßigen Verteilung der Moleküle überzeugt sein kann. Nach beendetem Versuch wird die flüssige Luft aus dem Apparat hinauspipettiert und das innere Gefäß mit heißem Wasser gefüllt. Dann verdampft das an der Platinkappe und zwischen den Elektroden befindliche Quecksilber, und der Apparat ist nach etwa 10 Minuten wieder gebrauchsfähig.

Nun wird erst die Widerstandskurve bei 0° durch eine Anzahl von Versuchen möglichst genau bestimmt, und die Zeiten berechnet,

die den Widerstandsabnahmen von ∞ bis 100 Ω , von 100 bis 10 Ω usw. entsprechen. Dann werden diese Zeiten für andere Temperaturen bestimmt.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse ist sehr einfach. Wenn man nämlich die für jede Widerstandsänderung erforderliche Zeit durch die für dieselbe Widerstandsänderung bei 0° nötige Zeit dividiert, so erhält man den reziproken Wert der Verdampfungsgeschwindigkeit, bezogen auf die Verdampfungsgeschwindigkeit bei 0°. Um bei tiefen Temperaturen die Dauer der Messung abzukürzen, wurde zunächst bei -20° ein Beschlag von etwa 100 Ohm erzeugt, dann der Apparat in ein Gefäß mit flüssiger Luft getaucht und die Verdampfung auf diese Weise unterbrochen. Nachdem sich das Quecksilber genügend abgekühlt hatte, wurde der Apparat in das Bad von der betreffenden Temperatur gestellt. Nach einiger Zeit hat dann das Quecksilber die neue Temperatur angenommen, und man kann mit der Messung

Tabelle 2. Maximale Verdampfungsgeschwindigkeit
des Quecksilbers von 0 bis 64° (berechnet).

Temp.	Dampfdruck für flüssiges Hg		Dampfdruck für festes Hg in Dyn/cm ²	$\sqrt{\frac{M}{T}}$	G_{\max}	$\frac{G_0}{G_{\max}}$	$\frac{G_{30}}{G_{\max}}$
	in mm	in Dyn/cm ²					
0°	1,846 . 10 ⁻⁴	2,462 . 10 ⁻¹	—	0,86	9,3 . 10 ⁻⁶	1	—
- 9	7,24 . 10 ⁻⁵	9,66 . 10 ⁻²	—	0,87	3,68 . 10 ⁻⁶	2,53	—
-10	6,524 . 10 ⁻⁵	8,703 . 10 ⁻²	—	0,87	3,32 . 10 ⁻⁶	2,8	—
-14	4,16 . 10 ⁻⁵	5,552 . 10 ⁻²	—	0,88	2,19 . 10 ⁻⁶	4,25	—
-20	2,12 . 10 ⁻⁵	2,829 . 10 ⁻²	—	0,89	1,10 . 10 ⁻⁶	8,45	—
-29	7,09 . 10 ⁻⁶	9,46 . 10 ⁻³	—	0,91	3,77 . 10 ⁻⁷	24,7	—
-30	6,27 . 10 ⁻⁶	8,634 . 10 ⁻³	—	0,91	3,46 . 10 ⁻⁷	26,8	1
-37	2,48 . 10 ⁻⁶	3,314 . 10 ⁻³	—	0,93	1,35 . 10 ⁻⁷	68,8	2,55
-41 ¹ / ₂	1,348 . 10 ⁻⁶	1,794 . 10 ⁻³	1,776 . 10 ⁻³	0,93	7,236 . 10 ⁻⁸	128	4,78
-45	8,11 . 10 ⁻⁷	1,08 . 10 ⁻³	1,05 . 10 ⁻³	0,94	4,33 . 10 ⁻⁸	215	8,00
-55	1,79 . 10 ⁻⁷	2,39 . 10 ⁻⁴	2,213 . 10 ⁻⁴	0,96	9,305 . 10 ⁻⁹	999	37,2
-64	4,107 . 10 ⁻⁸	5,48 . 10 ⁻⁵	4,75 . 10 ⁻⁵	0,99	2,042 . 10 ⁻⁹	4554	168

Resultate der Messungen mit dem Widerstandsapparat.
Eichung des Apparates bei 0°.

Widerstand in Ohm	Versuch			Mittel- wert	Differenz
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3		
	Zeit in Sekunden				
∞	0	0	0	0	—
100	35	30	32	32	32
10	65	59	66	61	29
5	95	90	88	91	30
$2\frac{1}{2}$	165	155	145	155	64
1	360	335	350	350	195

beginnen. Die Werte wurden dann nicht mehr mit der Widerstandskurve für 0° , sondern der größeren Genauigkeit halber mit der für -30° verglichen.

Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit wurde wie früher berechnet. Die Dampfdrucke wurden nach der Hertzschen Formel

Tabelle 3.

Auswertung der Messungen mit dem Widerstandsapparat.

Versuchsnummer u. Temp.	Widerstand in Ohm	Zeit in Sek.	Differenz	Differenz bei 0°	$\frac{G_0}{G}$ beob.	$\frac{G_0}{G}$ ber.	α
Nr. 4 — 9°	∞	0					
	100	85	85	32	2,65	2,53	0,95
	10	160	75	29	2,68		0,94
	5	225	65	30	2,2		1,15
	2,5	395	170	64	2,65		0,95
	1	930	535	195	2,73		0,93
Nr. 5 — 14°	100	0				4,25	1,04
	2,5	505	505	123	4,1		
Nr. 6 — 14°	∞	0				4,25	0,97
	2,5	680	680	155	4,38		
Nr. 7 — 14°	100	0				4,25	0,91
	10	135	135	29	4,65		
	5	265	130	30	4,35		
	2,5	525	260	64	4,1		
Nr. 8 — 20°	∞	0				8,45	1,00
	100	270	270	32	8,44		
	5	735	465	59	7,9		
	2,5	1240	505	64	7,8		
Nr. 9 — 20°	∞	0				8,45	1,00
	100	270	270	32	8,44		
	10	505	235	29	8,1		
	5	740	235	30	7,81		
	2,5	1260	520	64	8,1		
Nr. 10 — 29°	∞	0				24,7	1,08
	100	730	730	32	22,8		
	10	1460	730	29	25,2		
	5	2210	750	30	25		
Nr. 11 — 29°	∞	0				24,7	1,03
	100	765	765	32	23,9		
	10	1525	760	29	26,2		
Nr. 12 — 29°	100	0				24,7	1,01
	5	2220	2220	91	24,4		
Nr. 13 — 30°	∞	0				26,8	1,03
	100	830	830	32	25,9		
	10	1645	815	29	27,9		
	5	2435	790	30	26,3		1,02

Tabelle 3. (Fortsetzung.)

Versuchs- nummer u. Temp.	Wider- stand in Ohm	Zeit in Sek.	Differenz	Differenz bei -30°	$\frac{G_{30}}{G}$ beob.	$\frac{G_{30}}{G}$ ber.	α
Nr. 14 — 37°	10	0	195	75	2,6	2,55	0,98
	9	195	297	128	2,3		1,10
	8	492	306	127	2,5		1,02
	7	798	482	165	2,9		0,88 (?)
	6	1 280	775	295	2,6		0,98
	5	2 055					
Nr. 15 — $41\frac{1}{2}^{\circ}$	10	0	370	75	5,0	4,78	0,96
	9	370	600	128	4,7		1,01
	8	970	705	127	5,5		0,87
	7	1 675	810	165	4,91		0,97
	6	2 485	1580	295	5,3		0,90
	5	4 065					
Nr. 16 — 45°	60	0	690	80	8,6	8,0	0,93
	40	690					
Nr. 17 — 55°	28	0	1620	35	46,3	37,2	0,80
	25	1 620	3720	85	43,7		0,85
	20	5 340					
Nr. 18 — 55°	25	0	3900	85	45,9	37,2	0,81
	20	3 900					
Nr. 19 — 64°	33	0	4860	25	194	168	0,86
	30	4 860	7020	35	260		0,84
	28	11 880					

unter Benutzung der von Knudsen¹⁾ berichtigten Konstanten berechnet. Diese Formel liefert die Dampfdrucke für flüssiges Quecksilber, während wir unterhalb des Schmelzpunktes diejenigen für festes Quecksilber brauchen. Die Berechnung dieser Dampfdrucke erfolgte in Ermangelung besserer Unterlagen mit Hilfe der von Nernst angegebenen Näherungsgleichungen:

$$A = Q_0 - \beta \cdot T^2$$

und

$$Q = Q_0 + \beta \cdot T^2.$$

Aus

$$A = R T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

erhält man schließlich p_2 , den Dampfdruck der festen Phase, wenn p_1 , der Dampfdruck der flüssigen Phase, bekannt ist.

Wie Tabelle 4 zeigt, schwanken die Mittelwerte von α für Quecksilber vom Schmelzp. — 39° bis 59° ungefähr gleich weit um den Wert 1 herum, dagegen ist α für Temperaturen unterhalb des

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) 29, 179, 1909.

Tabelle 4.

Zusammengefaßte Resultate der beiden Verdampfungsmethoden.

Temperatur	Mittelwerte von α	Zahl der Messungen	Temperatur	Mittelwerte von α	Zahl der Messungen
59 ⁰	1,04	5	-20 ⁰	1,045	7
49	0,94	4	-29	1,005	6
40	0,95	5	-30	1,00	3
30	1,01	6	-37	0,99	5
22	0,99	9	-41 ¹ / ₂	0,94	5
0	1,07	4	-45	0,93	1
-9	0,98	5	-55	0,82	3
-14	0,99	5	-64	0,85	2

Schmelzpunktes deutlich etwas kleiner als 1. Diese Abweichung ist zwar nicht sehr groß, liegt aber, wie die Schwankungen der anderen Werte zeigen, doch außerhalb der Versuchsfehler. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist aber eingeschränkt durch die Unsicherheit, die der Dampfdruckberechnung anhaftet. Es wurde daher speziell für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes α noch nach einer zweiten Methode bestimmt, die frei von dieser Unsicherheit ist.

Versuchsreihe B.

Kondensations- und Reflexionsversuche an festen Quecksilberoberflächen.

Knudsen¹⁾ beobachtete, daß eine feste Quecksilberoberfläche von der Temperatur -60° etwa $\frac{1}{10}$ der auftreffenden Moleküle zurückwirft. Er hält es aber für möglich, daß dieses Ergebnis auf eine Verunreinigung der Oberfläche durch Fettdämpfe vom Schliff seines Apparates her zurückzuführen ist. Wir haben den Versuch Knudsens mit einem Apparat, der aus einem Stück geblasen war, wiederholt und konnten qualitativ eine Reflexion von der angegebenen Größenordnung wahrnehmen.



Fig. 5.

Für die quantitative Bestimmung wurde folgende bequemere Methode benutzt. Der Apparat ist in Fig. 5 dargestellt. Er besteht wieder aus einem hoch evakuierten doppelwandigen Glasgefäß, in dem sich unten Quecksilber befindet. Am unteren Ende ist das innere Gefäß etwas verbreitert, so daß es dem äußeren an den Seiten auf etwa 0,2 mm nahekommmt. Als Meßvorrichtung ist eine graduierte Kapillare, die am oberen Ende eine Kugel zur Aufnahme des Quecksilbers trägt, angeblasen. Das Quecksilber im unteren Teile ist etwa

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50, 472, 1916.

3 mm vom Boden des inneren Gefäßes entfernt. Durch Neigen des Apparates wird das Quecksilber durch die Kapillare in die Kugel hineingegossen, der Apparat in Wasser von bestimmter Temperatur getaucht, und die Stellung des Meniskus an der Skala abgelesen.

Der Apparat wird nun in ein Bad von 0° bzw. -10° gestellt und oben mit flüssiger Luft gefüllt. Nach einer bestimmten Zeit wird das Quecksilber in die Kugel zurückgegossen und der Stand des Meniskus von neuem abgelesen. Die Differenz der Ablesungen gibt die verdampfte Menge gemessen in Teilstrichen. Nun wird die am Boden des inneren Gefäßes befindliche Quecksilbermenge durch Füllen des inneren Gefäßes mit heißem Wasser verdampft, der Nullpunkt neu abgelesen und der Versuch wiederholt. Jetzt füllt man aber, nachdem sich die flüssige Luft im inneren Gefäß etwa zwei Minuten befand, und sich der Boden desselben mit einem gleichmäßigen Quecksilberüberzug bedeckt hat, an Stelle der flüssigen Luft schmelzendes Chloroform (-63°) oder schmelzenden Methylalkohol (-95°) ein. Nach derselben Zeit wie vorher wird das Quecksilber in die Meßvorrichtung zurückgegossen und die verdampfte Menge wie früher bestimmt. Werden am festen Quecksilber bei diesen Temperaturen Moleküle reflektiert, so muß die verdampfte Menge kleiner sein, und zwar gibt die Differenz dividiert durch die gesamte Menge den reflektierten Anteil $1 - \alpha$ unter der Voraussetzung, daß alle reflektierten Moleküle in die Oberfläche des flüssigen Quecksilbers einfallen und nicht durch Reflexion an der Glaswand die gekühlte Fläche wieder treffen. Der Fehler, der bei unserer Anordnung durch den letzteren Umstand bedingt wird, beträgt schätzungsweise 10 Proz., α ergibt sich also um etwa so viel zu groß.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es ergeben sich hier α -Werte, die zwischen 0,9 und 0,94 liegen. Die hier durch eine Reflexionsmethode gefundenen Werte sind etwas größer als die durch die Verdampfungsmethode gefundenen.

Das Ergebnis der von uns angestellten Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Größe α für reine flüssige Quecksilberoberflächen unabhängig von der Temperatur den Wert 1 hat, für feste dagegen kleiner als 1 ist. Die Temperaturabhängigkeit für die feste Phase läßt sich aus den mitgeteilten Daten nicht mit Sicherheit erfassen, jedenfalls wird bei -140° nach Knudsen¹⁾ α wieder gleich 1. Die Abhängigkeit wird an diesem Beispiel wegen des geringen Spielraums der α -Werte von 0,9 bis 1 schwer zu ermitteln sein. Inzwischen

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50, 472 f., 1916.

Tabelle 5. Messungsergebnisse mit dem Reflexionsapparat.

Versuch Nr.	Zeitdauer in Minuten	Außen- temperatur	Innen- temperatur	Verdampfte Menge in Teilstrichen	α
1	45	-10^0	$\left\{ \begin{array}{l} -180^0 \\ -63 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9,5 \\ 8,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 \end{array} \right.$
2	30	0	$\left\{ \begin{array}{l} -180 \\ -63 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,5 \\ 16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,91 \end{array} \right.$
3	60	0	$\left\{ \begin{array}{l} -180 \\ -63 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36,5 \\ 34,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,945 \end{array} \right.$
4	60	0	$\left\{ \begin{array}{l} -180 \\ -63 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36,5 \\ 34,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,93 \end{array} \right.$
5	120	-10	$\left\{ \begin{array}{l} -180 \\ -63 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 23,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,94 \end{array} \right.$
6	120	-10	$\left\{ \begin{array}{l} -180 \\ -95 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 23,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,94 \end{array} \right.$

haben wir feststellen können, daß bei anderen Substanzen, z. B. Schwefel, Phosphor, Benzophenon α für die feste Phase Werte von 0,2 bis 0,5 annimmt. Diese Substanzen sind daher für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit besser geeignet. Die weiteren Untersuchungen ergaben einen engen Zusammenhang zwischen den α -Werten und der Unterkühlbarkeit, sowie der Ostwaldschen Stufenregel für die Abscheidung der metastabilen flüssigen an Stelle der festen Phase, worüber noch gesondert berichtet werden wird.

Physik.-Chem. Laboratorium d. Hamburg. Universität, Juli 1921.

Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen.

Von **M. Volmer** und **I. Estermann** in Hamburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 29. Juli 1921.)

Befindet sich ein übersättigter Dampf von konstantem Druck p_D in Berührung mit einem Kondensat, dessen Dampfdruck p_K sein möge, so ergibt sich die pro Quadratcentimeter Oberfläche in der Sekunde abgeschiedene Gewichtsmenge zu

$$G = \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot (p_D - p_K).$$

Bezeichnet man die Strecke, die die Oberfläche pro Sekunde in der Richtung ihrer Normalen fortschreitet, mit v , so ist

$$v = \frac{G}{s},$$

wenn s das spezifische Gewicht der kondensierten Substanz bedeutet. Nehmen wir einen beliebig geformten konvexen Körper, so ist dies auch die Geschwindigkeit, mit der jedes Oberflächenelement sich vor-schiebt. Hat der Körper konkave Stellen, so findet an diesen die Stoffablagerung langsamer statt, weil der Raumwinkel, aus dem die Moleküle einfallen können, kleiner als 2π ist. Für ebene oder konvexe Stellen des Körpers ist die Geschwindigkeit aber die gleiche, weil der für das Einfallen der Moleküle in Betracht kommende Raumwinkel nicht größer als 2π werden kann*).

Lassen wir nun einen Kristall bei konstanter Temperatur in seinem übersättigten Dampf von konstantem Druck p_D wachsen, so muß, falls

*) Anmerkung. Bei unseren Versuchen über die Verdampfung von Quecksilbertröpfchen (vgl. die vorangehende Arbeit) hatten wir regelmäßig Gelegenheit, das bereits von Knudsen¹⁾ beschriebene, eigentümlich opalisierende Aussehen des Quecksilberbeschlages an der mit flüssiger Luft gekühlten Wand zu beobachten. Knudsen glaubt, daß diese Erscheinung direkt durch die molekularen Unregelmäßigkeiten bei der Abscheidung verursacht sei. Uns schien dieser Einfluß nicht genügend, um das auffallend trübe Aussehen erklären zu können, welches auf eine beträchtliche Rauheit der Oberfläche schließen läßt. Dagegen scheint uns die Erklärung darin zu liegen, daß die kleinen, an sich wohl unmerklichen molekularen Unregelmäßigkeiten sich durch die geringere Wachstumsgeschwindigkeit, der konkaven Stellen selbsttätig dauernd vergrößern und so den Effekt hervorrufen. Tatsächlich ist der erste Beschlag auch vollkommen spiegelnd, während das milchige Aussehen erst nach einer gewissen Zeit auftritt.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50, 478, 1916.

das Ganze im hohen Vakuum erfolgt, Diffusionseinflüsse also vermieden sind, obige Beziehung gelten, wonach

$$v = \frac{1}{s} \cdot \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} (p_D - p_K).$$

Bekanntlich wächst nun ein Kristall nach verschiedenen Richtungen verschieden schnell. Dies kann zwei Ursachen haben: entweder hat p_K oder α für die verschiedenen Richtungen verschiedene Werte. Nun ist insbesondere nach Born und Stern¹⁾ nicht daran zu zweifeln, daß die Oberflächenspannung für die verschiedenen Gitterebenen verschiedene Werte besitzt. Man kann annehmen, daß dies auch Dampfdruckunterschiede bedingt. Andererseits ist experimentell erwiesen²⁾, daß diese Unterschiede sicher sehr klein sind. Man kann den Einfluß der Druckdifferenzen zum Verschwinden bringen, wenn man $p_D \gg p_K$ wählt. Eine solche Möglichkeit ergibt sich aus der von Knudsen³⁾ gefundenen Tatsache, daß Hg-Moleküle an Glaswänden von -60° bis -100° nicht kondensiert, sondern reflektiert werden.



In der Anordnung der Figur befindet sich das Quecksilbergefäß A in einem Temperaturlbad von -10° . Der Boden des Gefäßes B kann durch Einfüllen von schmelzendem Chloroform auf -63° gehalten werden. Man beobachtet unter diesen Bedingungen zunächst keine Abscheidung von Quecksilber an der kalten Fläche; erst nach etwa einer Minute werden einzelne kleine Kristallflitterchen sichtbar, die frei in den Gasraum hineingewachsen sind. Die abgeschiedene Menge ist so gering, daß man ohne merklichen Fehler den Druck im Dampfraum gleich dem Dampfdruck des Quecksilbers bei -10° setzen darf. Die Temperatur der Flitterchen muß zwischen -39° und -60° liegen, ihr Dampfdruck ist also höchstens

$$p_K = 1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mm} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ Dyn/qcm},$$

während

$$p_{D-10} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ mm} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ Dyn/qcm}$$

beträgt. p_K ist also höchstens $2\frac{1}{2}$ Proz. von p_D und kann deshalb ohne großen Fehler vernachlässigt werden, so daß wir setzen können

$$v = \frac{1}{s} \alpha \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p_D.$$

¹⁾ M. Born u. O. Stern, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 901.

²⁾ J. P. P. Valetton, Verh. d. sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1915, S. 1. M. Le Blanc u. W. Schmandt, ZS. f. phys. Chem. 77, 614, 1911.

³⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50, 472, 1916.

Die Tatsache, daß unter diesen Umständen Kristalle wachsen, beweist die von Groß und Volmer¹⁾ gezogene Konsequenz, daß es nicht die Dampfdruckunterschiede, sondern die α -Unterschiede sind, die für das Kristallwachstum maßgebend sind.

Die mikroskopische Betrachtung der Kristallflitter ergab, daß es sich um außerordentlich dünne hexagonale Blättchen handelt, deren Dicke höchstens den 10^4 . Teil des Durchmessers beträgt. Da die Kristalle von molekularen Dimensionen aus gewachsen sind, so kann man daraus entnehmen, daß der α -Wert der Basis höchstens den 10^4 . Teil der anderen α betragen könnte. Demnach dürfte die gesamte Abscheidungsgeschwindigkeit G an dem Kristall nur den 10^4 . Teil der Abscheidungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase betragen. Diese Folgerung ist unvereinbar mit dem Ergebnis der vorangehenden Arbeit, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit des festen Quecksilbers nahezu gleich (90 Proz.) der des flüssigen ist. Man kann zwar die an den mikrokristallinen Gebilden erhaltenen Werte nicht übertragen auf einheitliche Kristalle, aber andererseits können die Unterschiede nicht von obiger Größenordnung sein.

Die Aufklärung dieses Widerspruches ergibt sich aus der Beobachtung des Breitenwachstums der einzelnen Kristallblättchen. Nach dem Obigen dürfte die Geschwindigkeit maximal ($\alpha = 1$)

$$v = \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T} \cdot pD}$$

betragen. Das ergibt für -10° eine Wachstumsgeschwindigkeit von $v = 2,5 \cdot 10^{-7}$ cm/sec. Es könnte danach bei -10° in einer Minute höchstens ein Blättchen von der maximalen Ausdehnung $2.60.2,5 \cdot 10^{-7}$ cm $= 3 \cdot 10^{-5}$ cm entstehen. Tatsächlich erlangen die Blättchen in einer Minute bereits eine Ausdehnung von $3 \cdot 10^{-2}$ cm. Ihre größte Wachstumsgeschwindigkeit ist also 1000 mal so groß wie die berechnete. Der Berechnung liegt nun die Annahme zugrunde, daß die Moleküle bei ihrem Auftreffen entweder reflektiert oder angelagert werden. Die Versuche zeigen eindeutig, daß diese Vorstellung nicht zutreffen kann. Da ein Zwischendrängen von Molekülen in fertige Netzebenen, also ein Wachsen von innen heraus aller sonstigen Erfahrung widerspricht, scheint uns die einzig mögliche Auffassung die zu sein, daß die Moleküle, welche auf die Basisfläche auftreffen und hier nicht angelagert werden können, im Kraftfeld dieser Fläche bleiben und innerhalb der Äquipotentialfläche solange ihre unregelmäßige Wärmebewegung fortsetzen, bis sie entweder 1. wieder verdampfen, oder 2. am

¹⁾ R. Groß u. M. Volmer, ZS. f. Phys. 5, 188, 1921.

Rande angelagert werden, oder 3. durch Zusammentreffen mit anderen den Keim zu einer neuen Gitterebene bilden.

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von 1., 2. oder 3. muß außer von der Dampfdichte von der Ausdehnung der Fläche abhängig sein, indem bei geringer Ausdehnung der Fall 2 überwiegen wird, während mit wachsender Ausdehnung 1 und 3 stärker hervortreten werden. Die Wahrscheinlichkeit für 1 wird im allgemeinen nach den in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Ergebnissen nicht sehr groß sein. Was die Zunahme der Wahrscheinlichkeit für den Fall 3 mit wachsender Ausdehnung betrifft, so findet man tatsächlich, daß die Flitter, nachdem sie schnell die Längen- und Breitenausdehnung von etwa 0,3 mm erreicht haben, nur langsam in dieser Richtung weiterwachsen, wogegen das Dickenwachstum dann stärker hervortritt.

Die quantitative Untersuchung dieser Wachstumsverhältnisse dürfte von großem Interesse sein und ist in Bearbeitung. Sie stößt aber auf große Schwierigkeiten, weil es nicht leicht gelingt, die Kristalle während des Entstehens im Gesichtsfelde des Mikroskops zu haben. Insbesondere wird die Beobachtung gestört durch eine regelmäßig auftretende interessante Erscheinung, die darin besteht, daß die Flitterchen im ersten Stadium geringer Dicke lebhaft unregelmäßige Schwingungen um den Punkt, an dem sie an der Glasfläche haften, ausführen. Die Erscheinung erweist sich als unabhängig von Erschütterungen und tritt mit solcher Regelmäßigkeit auf, daß wir nicht daran zweifeln, daß sie analog der Brownschen Bewegung auf die Unregelmäßigkeiten der molekularen Stöße zurückzuführen ist. Sie ist in diesem Falle mit bloßem Auge oder mit schwach vergrößernder Lupe bereits deutlich wahrzunehmen.

Die angeführten Daten erlauben aber bereits ohne genauere Messungen den sicheren Schluß zu ziehen, daß der Vorgang der Molekülabscheidung an Kristallflächen nicht nach dem einfachen Schema — Reflexion oder Kondensation — betrachtet werden darf, daß vielmehr dem Eintritt in die feste Phase ein Zwischenzustand vorausgeht, der wohl als identisch mit dem adsorbierten Zustand anzusehen ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Austritt der Moleküle aus der festen Phase ebenfalls unter Vermittelung des adsorbierten Zustandes erfolgt, womit dann die von Knudsen¹⁾ und dem einen von uns²⁾ aufgeworfene Frage nach der Richtung der von dem Kristall ausgehenden Moleküle sich auch erledigt.

¹⁾ M. Knudsen, Ann. d. Phys. **52**, 105, 1917.

²⁾ M. Volmer, ZS. f. Phys. **5**, 31, 1921.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, darauf hinzuweisen, daß Langmuir¹⁾ auf ganz anderem Wege zu der Auffassung gelangt ist, daß die Reflexion von Gasmolekülen an festen Oberflächen stets als ein Adsorptions- und Wiederverdampfungsvorgang anzusehen ist. Man kann das auch so ausdrücken, daß man die Stoßdauer nicht verschwindend klein annehmen darf. Eine Verallgemeinerung unserer Ergebnisse würde die weitere Aussage hinzufügen, daß die adsorbierten Molekeln an der Oberfläche nicht stilliegen, sondern eine gewisse Beweglichkeit haben.

Physik.-chem. Labor. der Hamburgischen Universität, Juli 1921.

¹⁾ J. Langmuir, ZS. f. Elektrochem. **26**, 197, 1920.

Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen in der Nähe des Entladungspotentials und ihr Einfluß auf die Ergebnisse photometrischer Messungen.

Von **H. Rosenberg** in Tübingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1921.)

Edelgasgefüllte Alkalimetallzellen in der ihnen von Elster und Geitel gegebenen Form¹⁾ finden in neuerer Zeit auf fast allen Gebieten der Photometrie in steigendem Maße Verwendung. Die hohe, der photoelektrischen Methode innewohnende Meßgenauigkeit, welche diejenige der älteren photometrischen Methoden etwa um das Zehnfache übertrifft, die durch geeignete Wahl des beschleunigenden Feldes erreichbare Anpassungsfähigkeit der Photozellen an die verschiedensten Intensitäten von Sonnenhelligkeit bis herab zu den schwächsten Lichteindrücken, ihr großes spektrales Empfindlichkeitsbereich, welches je nach der Wahl des betreffenden Metalles — Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium — vom Ultraviolett bis ins Ultrarot reicht, sowie die von physiologischen Fehlerquellen unbeeinflusste Objektivität der Arbeitsweise sichern diesen Zellen überall dort, wo es sich um genaueste Helligkeitsmessungen handelt, einen hervorragenden Platz — nicht nur im Laboratorium des Physikers und Chemikers, sondern in fast allen Zweigen der Naturwissenschaften; so haben die Photozellen besonders im Gebiet der Astrophysik²⁾ und meteorologischen Optik³⁾ in den letzten Jahren eine ausgedehnte Anwendung gefunden und schöne Resultate gezeitigt.

Einwandfreie, ihrer hohen inneren Meßgenauigkeit entsprechende photometrische Ergebnisse lassen sich mit diesen Zellen aber nur erzielen, wenn zwischen der auffallenden Lichtmenge und dem Photostrom strenge Proportionalität besteht, wie es die Theorie des Photoeffektes erfordert, oder wenn wenigstens unter gegebenen und reproduzierbaren Versuchsbedingungen die Beziehungen zwischen diesen beiden Größen über längere Zeiträume konstant sind, so daß sich die eine als Funktion der anderen in Form einer Eichkurve darstellen läßt, die der Reduktion der Messungen zugrunde gelegt

¹⁾ Phys. ZS. **12**, 609—416, 1911.

²⁾ Guthnick u. Prager, Veröffentl. d. Kgl. Sternwarte zu Berlin-Babelsberg **1**, 1, 1914 u. **2**, 3, 1918; Meyer u. Rosenberg, Vierteljahrsschr. d. Astr. Ges. **48**, 3, 1913; Stebbins, Astrophys. Journ. **53**, 105, 1921.

³⁾ Dorno, Phys. ZS. **18**, 381—383, 1917.

werden kann. Kurzfristige Empfindlichkeitsänderungen können unter Umständen für die praktische Benutzbarkeit der Zellen schwerwiegende Nachteile zur Folge haben. Die von verschiedenen Seiten in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen lauten nicht gleichmäßig günstig und enthalten zum Teil unvereinbare Widersprüche.

Während Elster und Geitel schon in ihren ersten Veröffentlichungen die Proportionalität von Lichtintensität und Photostrom nachgewiesen haben und dieses Ergebnis auch bei späteren Untersuchungen immer wieder bestätigt fanden¹⁾, kamen andere Autoren zum Teil zu dem entgegengesetzten Resultat, und die Frage nach der strengen Proportionalität der Photozellen ist bis heute nicht zur Ruhe gekommen. Bei der Wichtigkeit, welche die Entscheidung dieser Frage sowohl für die Probleme der praktischen Photometrie — denn die Photozelle ist das zurzeit empfindlichste Meßinstrument dieses Arbeitszweiges — als auch für das theoretische Interesse des Physikers besitzt, sei es gestattet, etwas näher auf die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse einzugehen.

Es ist zu unterscheiden, ob der durch eine Photozelle fließende lichtelektrische Strom seine Entstehung allein den durch die eingestrahlte Lichtmenge ausgelösten Photoelektronen verdankt, oder ob noch andere Bedingungen (z. B. Stoßionisation) bei seinem Zustandekommen mitwirken. Nur wenn im ersten Falle keine Proportionalität besteht, darf man von einer Nichtproportionalität des Photoeffektes sprechen; anderenfalls ist zu untersuchen, ob die gefundenen Proportionalitätsabweichungen nicht nur scheinbare sind, hervorgerufen durch anderweitige, dem eigentlichen Photoeffekt wesensfremde Fehlerquellen und Störungen, die an sich sehr wohl wieder eine Funktion der Intensität sein können.

Eine ausführliche Besprechung solcher Störungsursachen findet sich in der letztzitierten Arbeit von Elster und Geitel, in der die diesbezügliche Literatur bis zum Jahre 1913 berücksichtigt ist. In neuerer Zeit sind noch einige weitere Beiträge zu diesem Thema erschienen, deren wichtigste Ergebnisse hier kurz erwähnt werden sollen.

Meyer und Rosenberg²⁾ ist es bei Messung lichtschwacher Objekte mit verschiedenen Kalium-Argonzellen in der Nähe des Entladungspotentials nicht gelungen, „absolute Proportionalität“ zwischen Intensität und Photostrom zu erzielen, so daß sie schließlich ganz davon absahen, aus der Größe gemessener Photoströme Intensitätsverhältnisse abzuleiten, sondern die Photozelle nur noch als „Nullinstrument“

¹⁾ Phys. ZS. 14, 741—752, 1913.

²⁾ Meyer u. Rosenberg, l. c.

benutzten, gewissermaßen als ein für kleinste Helligkeitsunterschiede empfindliches Auge, und die „Einstellung auf Gleichheit“ durch meßbare Abschwächung des Lichtes bewirkten.

Guthnick und Prager¹⁾ erhalten bei ihren Sternmessungen strenge Proportionalität des Photoeffektes für Intensitätsverhältnisse bis 1:3,5; sie zeigen aber, daß bei Änderungen der beschleunigenden Spannung und infolge von stärkeren Änderungen der auffallenden Lichtmenge Störungen auftreten, die „unter Umständen merkliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen Belichtungsstärke und Photoeffekt hervorrufen können“. Unmittelbar nach Anlegung der Spannung finden sie die Empfindlichkeit der untersuchten Na- und Rb-Zellen zuerst erhöht, dann nimmt dieselbe mehr oder weniger schnell bis zu dem der betreffenden Spannung entsprechenden normalen Wert ab. Unmittelbar nach Beginn der Belichtung dagegen war die Empfindlichkeit der längere Zeit vorher unbelichteten Zelle zunächst unternormal und nahm unter Belichtung allmählich bis zum normalen Wert zu²⁾. „In allen Fällen blieb die Empfindlichkeit von einem gewissen Zeitpunkt ab bei gleichbleibender Belichtungsstärke konstant.“

Um diese Störungen zu vermeiden, lassen die Verfasser an der jeweils benutzten Zelle beständig die Arbeitsspannung liegen und setzen die Zelle vor Beginn der Messungen mindestens eine halbe Stunde lang einer Vorbelichtung aus von der Größenordnung der Belichtungen durch Sterne zweiter bis dritter Größe im 30 cm-Refraktor. Die Dauer der Nichtbelichtung während der Beobachtungen wird so viel wie möglich eingeschränkt. „Kurze Unterbrechungen der Belichtung von wenigen Minuten Dauer sind nicht schädlich.“

Sehr schlechte Erfahrungen scheint Barkow³⁾ mit Photozellen verschiedener Herkunft gemacht zu haben. Bei Messungen an der Sonne, während welcher er seinen Zellen allerdings Ströme von der Größenordnung 10^{-6} Amp. zumutet, findet er starke, sowohl schnell verlaufende als auch langfristige Empfindlichkeitsänderungen, die zum Teil den Charakter von Ermüdungserscheinungen zeigen, und die ihn zu dem Schluß kommen lassen, daß die photoelektrischen Zellen „eine Verwendung für exakte Messungen zurzeit noch nicht gestatten“.

¹⁾ Guthnick u. Prager, I. c. II, 3, S. 24—30.

²⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Guthnick wurde auch das Umgekehrte, Abnahme der Empfindlichkeit nach Beginn der Belichtung, beobachtet, namentlich dann, wenn die Belastung der Zelle nahe dem Entladungspotential war.

³⁾ Barkow, Phys. ZS. 18, 214—225, 1917.

Im Gegensatz hierzu findet Dorno¹⁾, der ebenfalls die Sonnenhelligkeit mißt, wieder Proportionalität und ein einwandfreies Arbeiten der Zellen. Der Messungsmodus Dornos unterscheidet sich allerdings insofern von demjenigen Barkows, als er für Messungen der direkten Sonnenhelligkeit völlig evakuierte Zellen benutzt, die er größeren Stromstärken nur für Sekunden aussetzt, und daß er die von ihm benutzten argongefüllten Zellen nur mit Stromstärken bis zu etwa $3,5 \cdot 10^{-9}$ Amp. verwendet.

Zur Erklärung der von den verschiedenen Autoren gefundenen Abweichungen und Störungen werden in der erwähnten Arbeit von Elster und Geitel die folgenden Deutungsmöglichkeiten ausführlich besprochen: Fehlen des Sättigungsstromes, Störungen durch Vorschaltwiderstand, Dunkeleffekt und Nachwirkungen, Stromschwankungen und elektrolytische Störungen. Auf die Phosphoreszenz des Glases der Zellenwandung als eine weitere Fehlerquelle gehen die Verfasser in einer späteren Arbeit ein²⁾. „Da sogenannte Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen nicht auftreten“, ziehen die Verfasser die Möglichkeit dieser Fehlerquelle nicht in den Kreis ihrer Betrachtungen. In der Tat haben Messungen von E. v. Schweidler³⁾, H. Bergwitz⁴⁾, H. Dember⁵⁾ und in jüngster Zeit von E. Frances Seiler⁶⁾ keine schnell verlaufenden Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen erkennen lassen.

Die folgenden Untersuchungen werden zeigen, daß trotzdem auch in diesen Zellen unter gewissen Umständen deutlich ausgeprägte Ermüdungs- und Erholungserscheinungen auftreten, die ein scheinbares Abweichen von der Proportionalität zur Folge haben, ja, daß diese Erscheinungen sich sogar zum Teil in dem älteren Beobachtungsmaterial verfolgen lassen, welches zum Beweise strenger Proportionalität gedient hat, und daß sie allein vielleicht genügen, um die von den verschiedenen Beobachtern gefundenen Widersprüche aufzuklären.

I.

Für die Messung der photoelektrischen Wirkung kommen im allgemeinen vier verschiedene Methoden zur Anwendung:

¹⁾ Dorno, l. c.

²⁾ Phys. ZS. **21**, 361, 1920.

³⁾ Ebenda **4**, 136, 1902.

⁴⁾ Ebenda **8**, 373, 1907.

⁵⁾ Ebenda **9**, 188, 1909.

⁶⁾ Astrophys. Journ. **52**, 129, 1920.

1. Die direkte Messung der Photoströme mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers. (Nur für relativ kräftige Ströme anwendbar.)

2. Die Messung der Aufladezeiten eines Elektrometers kleiner Kapazität auf ein bestimmtes Potential. (Empfindlichste Methode für sehr schwache Ströme.)

3. Die elektrometrische Messung des Spannungsabfalles, welchen der Photostrom an den Enden eines sehr großen Widerstandes (Bronson, Xylolalkohol usw.) verursacht.

4. Die meßbare Kompensation des durch den Photostrom an einem großen Widerstand (wie unter 3.) verursachten Spannungsabfalles durch ein Gegenpotential¹⁾.

In einer früheren Arbeit²⁾ ist gezeigt worden, daß die Methode 4, die in jüngster Zeit auch von v. Halban und Geigel³⁾ zur Messung

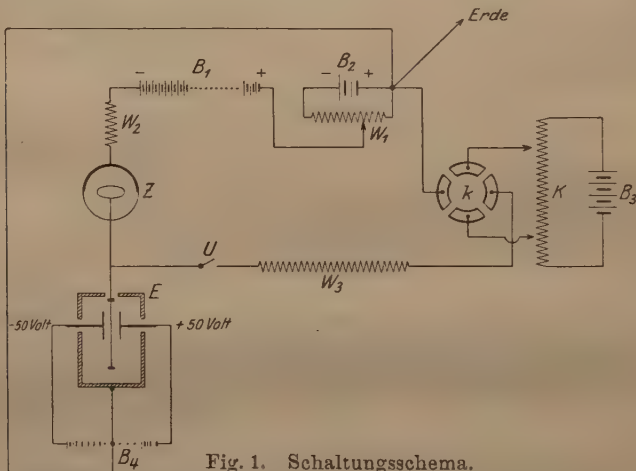


Fig. 1. Schaltungsschema.

der Lichtabsorption in Lösungen angewandt wurde, die zuverlässigsten Resultate liefert und überdies durch Empfindlichkeitsänderungen und Nullpunktsschwankungen des Elektrometers nicht beeinflusst wird, weil letzteres lediglich als Nullinstrument dient. Da eine Beschreibung des hier benutzten und wohl bewährten Schaltungsschemas, das sich von ähnlichen Schaltungen durch die Vielseitigkeit seiner Verwendungsmöglichkeiten unterscheidet, noch nicht veröffentlicht ist, so möge sie an dieser Stelle Platz finden.

¹⁾ Die von Rosenberg beschriebene Verstärkerröhrenmethode (Naturwissenschaften 1921, Heft 19/20) ist nur methodisch, nicht prinzipiell von den Methoden 3 und 4 unterschieden.

²⁾ Meyer u. Rosenberg, l. c.

³⁾ ZS. f. phys. Chem. 96, 214—232, 1920.

B_1 ist eine Batterie kleiner Zehnderscher Akkumulatoren (von Klingelfuss, Basel), die zur Erzeugung des beschleunigenden Feldes in der Photozelle Z dient, und deren Spannung sich mit Hilfe eines Zellschalters von 2 zu 2 Volt abnehmen läßt; um auch Bruchteile von 2 Volt zuschalten bzw. runde Werte der Spannung einstellen zu können, ist der positive Pol des letzten Akkumulators mit dem Schiebekontakt des Spannungsteilers W_1 (Ruhstratwiderstand von etwa 2000Ω) verbunden, der einen Akkumulator größerer Kapazität (B_2) schließt. Der positive Pol von B_2 ist geerdet.

Der Anodenring der Photozelle ist mit der Saite eines Lutz-Edelmannschen Saitenelektrometers¹⁾ verbunden; die für die Schneidenladung des Elektrometers erforderliche Hilfsspannung wird einer kleinen Krügerbatterie²⁾ (B_4) entnommen. Das Gehäuse des Elektrometers und die Mitte der Batterie B_4 sind ebenfalls geerdet; ein elektromagnetisch auslösbarer Erdschlüssel für die Saite des Elektrometers ist der Übersichtlichkeit wegen in der Figur fortgelassen.

W_3 ist ein Widerstand von etwa 10^{10} bis $10^{11} \Omega$; an Stelle der früher benutzten Bronson- und Xylolalkoholwiderstände hat sich ein nach dem Vorschlag von Prof. Krüger platinierter Bernsteinwiderstand ausgezeichnet bewährt.

K ist ein Feussnerscher Kompensationsapparat großen Widerstandes, dessen Kompensationsspannung (bei einer Stromstärke von 0,001 Amp.) sich an fünf Kurbeln von 15 Volt bis auf $1 \cdot 10^{-4}$ Volt einstellen läßt. Die zur Vergleichung der Batterie B_3 mit einem Normalelement erforderlichen Hilfseinrichtungen, sowie die im äußeren Stromkreis des Kompensationsapparates liegenden Abgleichungswiderstände sind in der Figur ebenfalls fortgelassen.

k ist ein Kommutator, der nur bei Bestimmung der Elektrometerempfindlichkeit gebraucht wird. Bei U läßt sich die Leitung unterbrechen. W_2 ist ein Schutzwiderstand von einigen 1000 Ohm. Zelle, Elektrometer und Krügerwiderstand, sowie die sie verbindenden Leitungsstücke sind zum Schutz gegen elektrostatische Störungen in bekannter Weise vollständig in ein geerdetes Metallgehäuse eingebaut.

Bei Benutzung der Schaltung für die Kompensationsmethode (4) wird der Unterbrecher U geschlossen, die Einstellung des Elektrometers bei geerdeter Saite abgelesen, die Erdung der Saite aufgehoben und der durch den Photoeffekt bewirkte Ausschlag der Saite durch Drehung der Kurbeln von K kompensiert, bis bei abwechselnder

¹⁾ Phys. ZS. 13, 954—962, 1912.

²⁾ Ebenda 7, 182, 1906.

Erdung und Enterdung der Saite dieselbe ruhig stehen bleibt. Die am Kompensationsapparat abgenommenen Spannungen V sind den kompensierten Photoströmen proportional; ist die Größe des Widerstandes W_3 bekannt, so ergibt sich die Größe des Photostromes selbst aus der Beziehung:

$$J = \frac{V}{W_3} {}^1).$$

Stellt man alle Kurbeln des Kompensationsapparates auf Null, so liegt das der Zelle abgekehrte Ende des Widerstandes W_3 direkt an dem positiven Pol von B_2 (bzw. an Erde), und wir haben die für Methode 3 erforderliche Schaltung, d. h. wir messen jetzt die Größe des jeweiligen Photostromes durch die Größe des Elektrometerausschlages²⁾. Zu diesem Zweck muß das Elektrometer geeicht werden, was wieder am bequemsten mit dem Kompensationsapparat erfolgt, indem bei verdunkelter Zelle eine Reihe verschiedener Spannungen an K eingestellt und die zugehörigen Elektrometerausschläge abgelesen werden. Um die Symmetriestellung der Saite zu finden, für welche gleiche Spannungen nach beiden Seiten gleiche Ausschläge erzeugen, ist der Kommutator k vorgesehen. (Es versteht sich von selbst, daß zuerst der Dunkeleffekt der Zelle nach der Kompensationsmethode ermittelt und, falls erforderlich, bei Einstellung der Spannungen berücksichtigt werden muß.)

Öffnen wir den Unterbrecher U , so haben wir die Schaltung für die Methode 2. (Messung des Photoeffektes durch reziproke Aufladezeiten.) Für diesen Fall ist der Widerstand W_2 , der bei den beiden anderen Methoden überflüssig und gegen den großen Widerstand W_3 völlig zu vernachlässigen war, bei leuchtender Entladung zum Schutz von Zelle und Elektrometer notwendig. Da sich die Empfindlichkeit der Saitenelektrometer bei Ausschlagmethoden leicht zu ändern scheint, so wird hier die Möglichkeit, durch einfaches Schließen des Unterbrechers U die Empfindlichkeit des Elektrometers jeder Zeit kontrollieren zu können, besonders nützlich sein.

Zur Belichtung der Photozelle dient eine kleine Osramlampe für etwa 4 Volt Spannung bei ungefähr 0,3 Amp. Stromverbrauch.

Da die folgenden Untersuchungen in erster Linie angestellt wurden, um die bei Sternmessungen auftretenden Störungsursachen aufzuklären, so wurde auch unter möglichst ähnlichen Versuchsbedingungen, d. h. nur bei relativ geringen Intensitäten und großer Empfindlichkeit der Zellen (in der Nähe des Entladungspotentials) gearbeitet.

¹⁾ Bei der oben angegebenen Größenordnung von W_3 können die übrigen Widerstände vernachlässigt werden.

²⁾ Wie in dem Kochschen selbstregistrierenden Mikrophotometer.

Die Lampe wurde daher mit erheblicher Unterspannung gebrannt; etwa 10 cm vor der Lampe stand eine mit einem Mattglas-verschlossene Blende von 1 mm Durchmesser. Das Licht dieses „künstlichen Sternes“ wurde durch eine Linse parallel gemacht und fiel auf 2 Nicols, von denen das der Lichtquelle nähere drehbar, das zweite der Photozelle zugekehrte fest war, so daß die Polarisationssebene des auf die Zelle fallenden Lichtes unverändert blieb. Der Drehungswinkel der beiden Nicols gegeneinander konnte an einem fein geteilten Kreis bis auf 0,1' abgelesen werden. Zwischen dem zweiten Nicol und der Zelle befanden sich eine Irisblende, ein Kompondverschluß, sowie eine Einrichtung, um Absorptionsgläser oder Lichtfilter in schnellem Wechsel in den Strahlengang einschalten oder entfernen zu können. Der ganze Strahlengang von der Lampe bis zur Zelle einschließlich verlief in einem vollkommen lichtdichten Metallgehäuse.

Die Belastung der Lampe wurde mit einem Präzisions-Voltmeter unter ständiger Kontrolle gehalten; da ein Skalenteil des Instrumentes 0,02 Volt entspricht, so konnte der stets exakt auf einen Skalenteilstrich einregulierte Spannungsabfall bis auf Bruchteile eines Millivolt abgelesen bzw. konstant gehalten werden. Außerdem lag im Stromkreis noch ein Präzisionsamperemeter, das die Stromstärke auf ein Milliampere genau zu messen gestattete. Zur Regulierung des Lampenstromes diente ein Dekadenwiderstand von insgesamt 10 Ω , ferner ein fester Widerstand von 5 Ω , welchem ein Ruhstratschiebewiderstand von etwa 300 Ω parallel geschaltet war. Am Dekadenwiderstand erfolgte die Grobregulierung, am Schiebewiderstand in der genannten Schaltung die Regulierung in den feinsten Grenzen; den Lichtstrom lieferte ein Akkumulator großer Kapazität. Braucht man die Vorsicht, nie mit frisch aufgeladenem oder zu weit entladener Akkumulator zu arbeiten und die Lampe mindestens eine halbe Stunde vor Beginn der Messungen einzuschalten und einzuregulieren, so ist eine Nachregulierung während der Versuche meist überhaupt nicht erforderlich¹⁾. Besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß bei der erwähnten Schaltung eine etwa vorhandene Kontaktunsicherheit des Schiebewiderstandes sich in keiner Weise bemerkbar machte.

In der Literatur findet sich häufig bei Beschreibung photometrischer Einrichtungen die Angabe, daß die Belastung der Vergleichslampe nur durch Messung der Stromstärke mit Hilfe eines Milliampere-meters erfolgt. Es ist daher vielleicht nicht überflüssig, darauf hin-

¹⁾ Bei zwölfstündiger Brenndauer änderte sich die Lampenbelastung um 1 bis 2 Millivolt.

zuweisen, daß die Messung des Spannungsabfalles eine wesentlich genauere Kontrolle ermöglicht. In dem vorliegenden Falle bewirkte eine Stromänderung von rund 1 Milliampere eine Helligkeitsänderung der Lampe um rund 1 Proz., während sich der Spannungsabfall gleichzeitig um etwa 10 Millivolt änderte, so daß sich Helligkeitsänderungen der Lampe um 1 Prom. am Voltmeter noch erkennen und korrigieren ließen, wie an einem Beispiel weiter unten gezeigt werden wird.

II.

Schon seit 1914 finden sich in meinen Beobachtungsbüchern anläßlich von Proportionalitätsuntersuchungen der Photozellen häufig Notizen, daß die Empfindlichkeit der Zellen während der Belichtung abzunehmen und nach kurzen oder längeren Dunkelpausen wieder anzusteigen scheint; der Dunkeleffekt blieb in allen diesen Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert.

In Anbetracht der Ergebnisse anderer Autoren wurde der Gedanke an lichtelektrische Ermüdung und Erholung immer wieder zurückgewiesen, bis sich schließlich die Hinweise auf das Vorhandensein einer derartigen Erscheinung in solchem Maße häuften, daß neue, besonders auf die Untersuchung dieses Gegenstandes abzielende Beobachtungsreihen dringend geboten erschienen. Um mit einer innerhalb längerer Zeiträume konstanten Intensität zu arbeiten, konnten nur Messungen an künstlichen Lichtquellen im Laboratorium in Frage kommen, da Sterne infolge von Durchsichtigkeitsschwankungen der Atmosphäre, Extinktionsänderungen bei wechselnder Zenitdistanz usw. keine eindeutigen Resultate geliefert hätten.

Als Lichtquelle diente bei den folgenden Untersuchungen die oben erwähnte Osramlampe, die mit einer solchen Belastung gebrannt wurde, daß der Spannungsabfall an der Lampe genau

2,340 Volt

betrug. Bei einer Nicolstellung von $50^{\circ} 0' ^1$) war dann die auf die Photozelle fallende Intensität des künstlichen Sternes etwa von der Größenordnung eines Sternes erster Größe im 130 mm-Refraktor.

Der benutzte Krügerwiderstand W_3 betrug $5,522 \cdot 10^9 \Omega$, so daß eine Potentialdifferenz von genau 1 Volt an den Enden dieses Widerstandes durch einen Strom von

$1,811 \cdot 10^{-10}$ Amp.

¹⁾ Bei Ablesung $90^{\circ} 0'$ stehen die Nicols parallel.

bewirkt wird. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nicht der Photostrom selbst, sondern stets die — ihm proportionale — am Kompensationsapparat abgelesene Kompensationsspannung angegeben werden, die man also mit diesem Wert zu multiplizieren hat, um die Größe der Photoströme zu erhalten.

Zur eingehenden Untersuchung kamen vier Zellen, von denen die erste, eine als schwarzer Körper ausgebildete [innen bis auf eine kleine Eintrittsöffnung für das Licht völlig verspiegelte und mit Alkalimetall überzogene¹⁾] Kaliumzelle (Nr. 2), mir von Herrn Prof. Koch in Hamburg für diese Versuche freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, die zweite — eine ebenfalls innen verspiegelte Kaliumzelle — von der Firma Günther und Tegetmeyer wenige Wochen vor Beginn der Versuche angefertigt wurde. Die dritte Zelle war eine Rubidiumzelle der gleichen Firma aus dem Jahre 1919, die vierte eine im Jahre 1914 selbstgefertigte Kaliumzelle; die beiden letzteren in der üblichen von Elster und Geitel angegebenen Form, bei der sich Versilberung und Alkalibelag nur über eine kleine Kalotte erstreckt. Gefüllt waren alle Zellen mit Argon, der Gasdruck in den einzelnen Zellen ist mir unbekannt.

Die das beschleunigende Feld bestimmende Spannung wurde, wenn nichts anderes bemerkt ist, mindestens 12 Stunden vor Beginn der Messungen (am Abend vorher) angelegt und ebensolange die Zelle vollständiger Dunkelheit überlassen. Eine Stunde vor Beginn der Messungen wurde die Lampe (bei geschlossenem Verschuß) eingeschaltet und einreguliert, kurz vor Anfang der Beobachtungen Dunkeleffekt und Elektrometerempfindlichkeit bestimmt. Konstanz der Lampenbelastung, Elektrometerempfindlichkeit und Dunkeleffekt wurden dauernd kontrolliert.

Die in Tabelle 1 bis 3 enthaltenen Messungsergebnisse beziehen sich auf die Kochsche Zelle Nr. 2. Die Empfindlichkeitsänderungen der Zelle unter dem Einfluß des Lichtes bzw. der Dunkelpausen wurden untersucht, indem der durch die — **innerhalb jeder einzelnen Messungsreihe konstante** — Intensität des künstlichen Sternes ausgelöste Photoeffekt nach der Kompensationsmethode gemessen wurde. Die Zeiten sind bei den „Ermüdungskurven“ gerechnet vom Moment des erstmaligen Öffnens des Verschlusses. Von diesem Augenblick an bleibt die Zelle dauernd der Belichtung durch die Lampe (künstlicher Stern) ausgesetzt. Da die erstmalige Einstellung der Kurbeln des Kompensations-

¹⁾ Vgl. Pohl u. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173—185, 1913.

Tabelle 1. Kochsche Zelle Nr. 2. Nicolstellung: 50° 0,0'.

Zeit	248,0 Volt			250,0 Volt			252,0 Volt			254,0 Volt			256,0 Volt		
	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0m 15-20s	0,855	1000	0,000	1,066	1000	0,000	1,303	1000	0,000	1,696	1000	0,000	2,92	1000	0,000
1 0	0,848	992	0,009	1,054	988	0,013	1,274	977	0,025	1,642	968	0,035	2,60	891	0,125
2 0	0,841	984	0,017	1,043	978	0,024	1,251	960	0,044	1,596	942	0,065	2,44	836	0,194
3 0	0,835	977	0,025	1,032	968	0,035	1,233	946	0,060	1,556	918	0,093	2,32	795	0,249
4 0	0,831	972	0,031	1,022	958	0,047	1,217	934	0,074	1,524	899	0,116	2,246	769	0,285
5 0	0,827	968	0,035	1,015	952	0,053	1,205	925	0,085	1,488	874	0,134	2,172	744	0,321
6 0	0,824	964	0,040	1,008	946	0,060	1,194	916	0,095	1,462	854	0,146	2,114	724	0,351
7 0	—	—	—	1,002	940	0,067	1,184	908	0,105	1,468	866	0,156	2,068	708	0,375
8 0	0,819	958	0,047	0,997	935	0,073	1,178	904	0,110	1,454	858	0,166	2,032	697	0,392
9 0	—	—	—	0,992	930	0,079	1,172	900	0,114	1,440	850	0,176	2,002	686	0,409
10 0	0,815	953	0,052	0,988	926	0,083	1,165	894	0,122	1,428	842	0,187	1,976	677	0,423
12 30	—	—	—	0,979	918	0,093	1,151	884	0,134	1,406	830	0,202	1,922	658	0,454
15 0	0,806	942	0,065	0,971	911	0,101	1,141	876	0,144	1,386	818	0,218	1,880	644	0,478
17 30	—	—	—	0,964	904	0,110	1,132	868	0,154	1,372	809	0,230	1,852	634	0,495
20 0	0,801	937	0,071	0,959	899	0,116	1,125	863	0,160	1,360	802	0,240	1,832	628	0,505
25 0	—	—	—	0,951	892	0,124	1,113	854	0,171	1,342	792	0,253	1,798	616	0,526
30 0	0,794	929	0,081	0,946	887	0,130	1,105	848	0,179	1,330	784	0,264	1,770	606	0,544
40 0	—	—	—	0,941	882	0,136	1,095	840	0,189	1,312	774	0,278	1,736	595	0,564
45 0	0,789	923	0,087	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50 0	—	—	—	0,937	878	0,141	1,088	835	0,196	1,302	768	0,287	1,714	587	0,578
60 0	0,785	918	0,093	0,933	875	0,145	1,085	832	0,200	1,296	764	0,292	1,704	584	0,584
90 0	0,782	915	0,096	0,928	870	0,151	1,077	827	0,206	1,284	757	0,302	1,680	575	0,601
120 0	0,780	912	0,100	0,925	867	0,155	1,073	824	0,210	1,276	753	0,308	1,668	571	0,608
150 0	—	—	—	0,924	866	0,156	1,071	822	0,213	1,274	751	0,311	1,660	568	0,614
180 0	0,779	911	0,101	0,923	865	0,157	1,070	821	0,214	1,272	750	0,312	1,654	567	0,616
210 0	—	—	—	0,922	864	0,159	1,069	820	0,215	1,270	749	0,314	1,652	566	0,618
240 0	0,779	911	0,101	0,922	864	0,159	1,069	820	0,215	1,269	748	0,315	1,650	565	0,620
0 0	0,779	911	0,101	0,922	864	0,159	1,069	820	0,215	1,269	748	0,315	1,650	565	0,620
2 0	0,792	926	0,083	0,938	879	0,140	1,092	838	0,192	1,314	775	0,277	1,734	594	0,565
5 0	0,800	936	0,072	0,954	894	0,122	1,119	858	0,166	1,350	796	0,248	1,818	623	0,514
10 0	0,809	946	0,060	0,975	914	0,098	1,147	880	0,139	1,398	823	0,211	1,944	666	0,441
20 0	0,823	962	0,042	0,998	936	0,072	1,185	910	0,102	1,472	868	0,154	2,112	724	0,351
40 0	0,836	978	0,024	1,026	963	0,041	1,226	949	0,065	1,558	918	0,093	2,376	814	0,184
60 0	0,842	985	0,016	1,041	977	0,025	1,250	959	0,045	1,604	946	0,060	2,518	862	0,161
90 0	0,847	991	0,010	1,055	990	0,011	1,269	974	0,029	1,644	969	0,034	2,64	904	0,110
120 0	0,852	996	0,004	1,060	994	0,007	1,280	982	0,020	1,662	980	0,022	2,74	939	0,068
150 0	0,857	999	0,001	1,064	998	0,002	1,288	988	0,013	1,678	990	0,011	2,84	968	0,031

Zeit	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0m 15-20s	0,476	1000	0,000	0,616	1000	0,000	0,944	1000	0,000	1,266	1000	0,000
1 0	0,471	990	0,011	0,606	984	0,017	0,922	977	0,025	1,200	948	0,058
2 0	0,469	986	0,015	0,601	976	0,026	0,901	954	0,051	1,164	919	0,092
3 0	0,466	980	0,022	0,596	968	0,035	0,885	938	0,069	1,126	890	0,127
4 0	0,464	975	0,027	0,592	961	0,043	0,872	924	0,086	1,099	868	0,154
5 0	0,463	973	0,030	0,588	955	0,050	0,862	913	0,099	1,077	851	0,175
6 0	0,462	971	0,032	0,584	948	0,058	0,853	904	0,110	1,061	838	0,192
7 0	—	—	—	0,581	944	0,063	0,845	895	0,120	1,051	830	0,202
8 0	0,459	964	0,040	0,579	940	0,067	0,837	887	0,130	1,040	821	0,214
9 0	—	—	—	—	—	—	0,830	880	0,139	1,030	814	0,223
10 0	0,457	960	0,044	0,575	934	0,074	0,825	874	0,146	1,020	806	0,234
12 30	—	—	—	—	—	—	0,816	864	0,159	1,002	792	0,253
15 0	0,453	952	0,053	0,567	921	0,089	0,807	855	0,170	0,986	778	0,273
17 30	—	—	—	—	—	—	0,799	846	0,182	0,973	768	0,287
20 0	0,450	946	0,060	0,561	911	0,101	0,792	839	0,191	0,966	763	0,294
25 0	—	—	—	—	—	—	0,784	831	0,201	0,954	753	0,308
30 0	0,448	941	0,066	0,554	900	0,114	0,778	824	0,210	0,944	745	0,320
40 0	—	—	—	—	—	—	0,772	818	0,218	0,931	735	0,334
45 0	0,445	935	0,073	0,549	892	0,124	—	—	—	—	—	—
50 0	—	—	—	—	—	—	0,768	814	0,223	0,925	730	0,342
60 0	0,444	933	0,075	0,546	886	0,131	0,765	811	0,227	0,921	727	0,346
90 0	0,443	931	0,078	0,544	883	0,135	0,759	804	0,236	0,913	721	0,355
120 0	0,442	929	0,080	0,542	880	0,139	0,757	802	0,240	0,909	718	0,360
150 0	—	—	—	—	—	—	0,756	801	0,241	0,907	716	0,363
180 0	0,441	927	0,082	0,541	878	0,141	0,756	801	0,241	0,904	714	0,366
210 0	—	—	—	—	—	—	0,755	800	0,242	—	—	—
240 0	0,441	927	0,082	0,541	878	0,141	0,755	800	0,242	0,902	712	0,369
0 0	0,441	927	0,082	0,541	878	0,141	0,755	800	0,242	0,902	712	0,369
2 0	0,448	942	0,065	0,556	903	0,111	0,776	822	0,213	0,942	744	0,321
5 0	0,452	950	0,056	0,565	918	0,093	0,801	849	0,178	0,980	774	0,278
10 0	0,456	958	0,047	0,575	934	0,074	0,828	877	0,142	1,026	811	0,227
20 0	0,461	968	0,035	0,587	953	0,052	0,866	918	0,093	1,087	858	0,166
40 0	0,467	981	0,021	0,598	971	0,032	0,901	954	0,051	1,156	914	0,098
60 0	0,469	986	0,015	0,604	980	0,022	0,919	974	0,029	1,190	939	0,068
90 0	0,472	992	0,009	0,606	984	0,017	0,931	986	0,015	1,212	957	0,048
120 0	0,473	994	0,007	0,607	985	0,016	0,937	992	0,009	1,239	971	0,032
180 0	0,474	996	0,004	0,609	988	0,013	0,939	995	0,005	1,239	978	0,024
240 0	0,475	998	0,002	0,609	988	0,013	0,941	997	0,003	1,246	984	0,017

Tabelle 3. Kochsche Zelle Nr. 2. Nicolstellung $20^{\circ}0,0'$.

Zeit	254,0 Volt			256,0 Volt		
	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0m 15-20s	0,360	1000	0,000	0,535	1000	0,000
1 0	0,356	989	,012	0,526	983	,019
2 0	0,353	980	,022	0,516	965	,039
3 0	0,351	975	,027	0,507	948	,058
4 0	0,350	972	,031	0,501	936	,072
5 0	0,349	969	,034	0,498	931	,078
6 0	0,347	964	,040	0,495	925	,085
7 0	—	—	—	0,492	920	,091
8 0	0,344	956	,049	0,489	914	,098
9 0	—	—	—	0,486	908	,105
10 0	0,341	947	,059	0,484	905	,108
12 30	—	—	—	0,479	896	,119
15 0	0,337	936	,072	0,475	888	,129
17 30	—	—	—	0,471	881	,138
20 0	0,334	928	,081	0,468	875	,145
25 0	0,332	922	,088	0,463	866	,156
30 0	0,330	917	,094	0,460	860	,164
40 0	0,327	909	,104	0,458	856	,169
50 0	0,326	906	,107	0,456	852	,174
60 0	0,325	903	,111	0,454	849	,178
90 0	0,324	900	,114	0,450	842	,187
120 0	0,323	898	,117	0,449	840	,189
150 0	—	—	—	—	—	—
180 0	0,323	898	,117	0,448	838	,192
210 0	—	—	—	—	—	—
240 0	0,323	898	,117	0,448	838	,192
0 0	0,323	898	0,117	0,448	838	0,192
2 0	0,328	911	,101	0,458	856	,169
5 0	0,333	925	,085	0,467	873	,147
10 0	0,338	939	,068	0,478	894	,122
20 0	0,346	959	,045	0,490	916	,095
40 0	0,350	972	,031	0,501	936	,072
60 0	0,352	978	,024	—	—	—
90 0	0,354	983	,019	—	—	—
120 0	0,355	986	,015	—	—	—
180 0	0,356	989	,012	—	—	—
240 0	0,357	992	,009	—	—	—

apparates einige Zeit erfordert, so gilt die erste Messung nicht für den Moment der ersten Belichtung (in welchem der Photostrom meist noch erheblich stärker war), sondern sie konnte erst 15 bis 20^s später abgelesen werden. Von da an folgt die Kompensation gleichmäßig der Empfindlichkeitsabnahme, so daß die Ablesungen genau zu den vorher bestimmten Zeiten erfolgen konnten. Da die Empfindlichkeitsabnahme zu Beginn relativ schnell vor sich geht, so sind die ersten Messungen einer jeden Reihe häufig nicht so genau wie die späteren, was sich gegebenenfalls in der Anzahl der mitgenommenen Dezimalen äußert.

Nach vier Stunden war in allen Fällen Konstanz der Empfindlichkeit erreicht.

Dann wurde der Verschluß geschlossen. Die Zeitangaben der „Erholungskurven“ sind gerechnet von diesem erstmaligen Absperren des Lichtes an. Die Messungen des Photoeffektes der Erholungsperiode erfolgte in der Weise, daß zu den angegebenen Zeiten der Verschluß — stets nur auf einige Sekunden — geöffnet und die Kompensation ausgeführt wurde.

Während die Ermüdungskurven den Vorgang der Ermüdung in aller Strenge wiedergeben, ist dies bei den Erholungskurven nicht der Fall; denn bei der, wenn auch sehr kurzdauernden Belichtung, die zur Bestimmung der Empfindlichkeit erforderlich ist, kann — besonders gegen das Ende der Reihe, wo die Anfangsempfindlichkeit wieder nahezu erreicht ist — bereits eine neue Ermüdung die Erholung überlagert haben.

Die Messungen der einzelnen Sätze beziehen sich auf verschiedene Intensitäten und verschiedene Feldstärken.

Die an das Kalium gelegten Spannungen variieren zwischen 248,0 und 258,0 Volt. (Das Entladungspotential liegt bei dieser Zelle zwischen 260 und 262 Volt.) Da die Lampenhelligkeit stets konstant blieb, so hängt die auf die Photozelle fallende Intensität nur von der Stellung der Nicols ab. Gemessen wurde bei den drei Azimuten:

$$50^{\circ} 0,0', \quad 30^{\circ} 0,0' \quad \text{und} \quad 20^{\circ} 0,0'.$$

Die zugehörigen Intensitäten verhalten sich wie

$$1000,0 : 426,0 : 199,3.$$

In den Tabellen gibt die erste Kolumne einer jeden Messungsreihe die Kompensationsspannung, welche den durch den Photoeffekt am Krügerwiderstand erzeugten Spannungsabfall gerade kompensiert. Die zur Kompensation des Dunkeleffekts erforderliche Größe ist bereits abgezogen. Um vergleichbare Resultate für die Ermüdung zu erhalten, habe ich die direkten Messungsergebnisse der ersten Kolumne in Verhältniszahlen umgerechnet, indem ich die erste Messung einer jeden Reihe (für 15 bis 20^s) gleich 1000 gesetzt habe. Die zweite Spalte gibt diese prozentuale Ermüdung bzw. Erholung an. Ohne Kenntnis der Ermüdungsvorgänge würde man aus den gemessenen Änderungen des Photostromes unter Zugrundelegung von Proportionalität zwischen Lichtmenge und Photoeffekt auf Helligkeitsänderungen der Lichtquelle schließen. Die dritten Spalten enthalten diese scheinbaren Helligkeitsänderungen, ausgedrückt in astronomischen Größenklassen; der erste Wert jeder Reihe

wurde dabei willkürlich gleich 0,000 Größenklassen angesetzt, um auch hier vergleichbare Ergebnisse zu besitzen. (Für den Nichtastronomen sei bemerkt, daß es in der Astronomie üblich ist, die Helligkeitsverhältnisse der Sterne in Größenklassen anzugeben, und daß die Größenklasse definiert ist durch die Beziehung:

$$J' - J \text{ in Größenklassen} = \frac{\lg J - \lg J'}{0,4}$$

Die Größenklassenzahlen wachsen mit abnehmender Helligkeit.)

Die Kompensation des Dunkeleffekts lag für die einzelnen Reihen zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $8 \cdot 10^{-4}$ Volt, was einem Dunkelstrom der

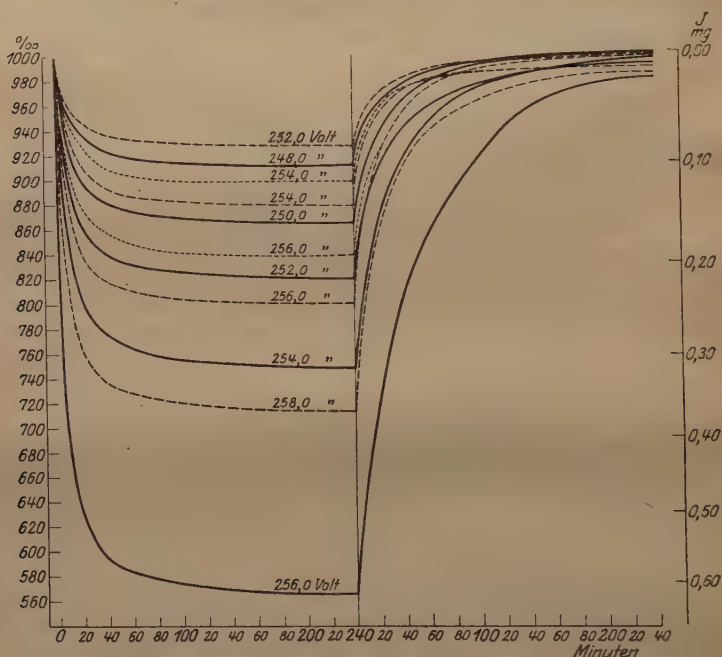


Fig. 2. Kochsche Zelle Nr. 2. Ermüdungs- und Erholungskurven.

—	Nicolstellung	50°	0,0'
- - -	"	30	0,0
· · ·	"	20	0,0

Größenordnung 10^{-13} Amp. entspricht. Die Elektrometerempfindlichkeit variierte zwischen 300 und 500 Skalenteilen pro Volt.

Die Empfindlichkeitsabnahme der Zelle bei Belichtung und das Ansteigen der Empfindlichkeit während der Dunkelpausen läßt sich in den einzelnen Reihen deutlich verfolgen. Der besseren Übersicht wegen sind die zweiten Kolonnen jeder Messungsreihe (prozentuale Ermüdung und Erholung) in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Wir erkennen die typischen Formen der Ermüdung und Erholung¹⁾. Die Ermüdungserscheinungen dieser Zelle sind unter verschiedenen Versuchsbedingungen prozentual nicht die gleichen, sondern sie zeigen eine Abhängigkeit sowohl von dem beschleunigenden Felde²⁾, als auch von der wirksamen Lichtmenge in dem Sinne, daß bei gleichbleibender Intensität die Ermüdung mit wachsendem Felde zunimmt, und daß bei unverändertem Felde die Ermüdung mit zunehmender Intensität ebenfalls wächst.

Die Gestalt der Kurven scheint relativ einfach zu sein. Die Ermüdungskurven sind — abgesehen von den ersten zehn Minuten — in aller Strenge gleichseitige Hyperbeln, deren Asymptoten den Koordinatenachsen parallel liegen, und auch die Abweichungen in den ersten zehn Minuten, in welchen die Ermüdung durchweg langsamer vor sich geht, als es nach einem hyperbolischen Gesetz der Fall sein müßte, zeigen einen einfachen Verlauf. Da aber die Kurvenform bei anderen Zellen größere systematische Abweichungen von der Hyperbelform aufweist, so ist dieser Darstellungsformel wohl nur ein Wert als Interpolationsformel zuzugestehen.

Qualitativ die gleichen Erscheinungen, aber quantitativ recht verschieden zeigt die gewöhnliche Rubidiumzelle (G. u. T. Nr. 4525). Form und Dimensionen dieser Zelle sind etwa die gleichen, wie bei der Kochschen Zelle, doch liegt das Entladungspotential erheblich tiefer, ungefähr bei 138 Volt; der Gasdruck in den beiden Zellen dürfte daher ein recht verschiedener sein.

Die Messungen fanden in der gleichen Weise statt wie oben. Die an die Zelle gelegten Spannungen variierten zwischen 128,0 und 134,0 Volt, bewegen sich also ungefähr im gleichen Abstände vom Entladungspotential, wie bei der Kochschen Zelle. Die Intensitäten wurden auf die Nicolstellungen $50^{\circ}0,0'$ und $30^{\circ}0,0'$ beschränkt, da sich bei noch schwächeren Photoströmen der Krügerwiderstand als nicht groß genug erwies, um die Kompensation mit der geforderten Genauigkeit von 1 Prom. zu bestimmen. Die an sich geringere Empfindlichkeit dieser Zelle — vielleicht eine Folge ihrer verschiedenen Farbenempfindlichkeit — wurde, wo angängig, durch Mitnahme der vierten Dezimale am Kompensationsapparat ausgeglichen.

Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 in der gleichen Form zusammengestellt wie oben.

¹⁾ Vgl. Handbuch der Radiologie, Bd. III (Hallwachs, die Lichtelektrizität), § 33 (1916).

²⁾ Im Gegensatz zu dem gewöhnlichen lichtelektrischen Ermüdungsvorgang.

Tabelle 4. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Nicolstellung: $50^0 0,0'$.

Zeit	128,0 Volt			130,0 Volt			132,0 Volt		
	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0 ^m 15-20 ^s	0,327	1000	0,000	0,442	1000	0,000	0,594	1000	0,000
1 0	0,322	985	,016	0,426	964	,040	0,565	951	,055
2 0	0,3183	974	,029	0,416	942	,065	0,545	918	,093
3 0	0,3150	963	,041	0,411	930	,079	0,535	900	,114
4 0	0,3130	957	,048	0,408	923	,087	0,531	894	,122
5 0	0,3127	956	,049	0,405	916	,095	0,525	884	,134
6 0	0,3121	955	,050	0,4034	912	,100	0,5226	880	,139
7 0	—	—	—	—	—	—	0,5198	875	,145
8 0	0,3110	952	,053	0,4008	906	,107	0,5156	868	,154
9 0	—	—	—	—	—	—	0,5134	864	,159
10 0	0,3100	948	,058	0,3979	900	,114	0,5111	860	,164
12 30	—	—	—	—	—	—	0,5040	848	,179
15 0	0,3077	941	,066	0,3918	886	,131	0,4988	840	,189
17 30	—	—	—	—	—	—	0,4925	829	,204
20 0	0,3062	938	,069	0,3867	875	,145	0,4888	823	,211
25 0	—	—	—	0,3820	864	,159	0,4799	808	,231
30 0	0,3035	928	,081	0,3782	856	,169	0,4746	799	,244
40 0	—	—	—	0,3733	845	,183	0,4674	787	,260
50 0	—	—	—	0,3700	837	,194	0,4637	780	,270
60 0	0,2986	913	,099	0,3679	832	,200	0,4618	777	,274
90 0	0,2967	907	,106	0,3654	827	,206	0,4575	770	,284
120 0	0,2964	906	,107	0,3641	824	,210	0,4566	769	,285
150 0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180 0	0,2957	904	,110	0,3634	822	,213	0,4559	767	,288
210 0	—	—	—	—	—	—	0,4556	766	,289
240 0	0,2955	904	,110	0,3634	822	,213	0,4547	765	,291
0 0	0,2955	904	0,110	0,3634	822	0,213	0,4547	765	0,291
5 0	0,2967	907	,106	0,3649	825	,209	0,4584	772	,281
10 0	0,2980	911	,101	0,3661	829	,204	0,4609	776	,275
20 0	0,2994	916	,095	0,3682	834	,197	0,4644	782	,267
40 0	0,3013	922	,088	0,3718	841	,188	0,4711	793	,252
80 0	0,3036	928	,081	0,3773	854	,171	0,4823	812	,226
120 0	0,3058	935	,073	0,3815	863	,160	0,4955	834	,197
180 0	0,3102	950	,056	0,3902	883	,135	0,5092	857	,168
240 0	0,3134	959	,045	0,3955	895	,120	0,5198	875	,145
300 0	0,3180	972	,031	0,4013	908	,105	0,5299	892	,124

Der Dunkeleffekt ist bei der Rubidiumzelle erheblich kleiner, als bei der Köhschen Zelle; er lag in allen Fällen unter der mit Hilfe der Kompensationsmessung an dem benutzten Krügerwiderstand feststellbaren Messungsgrenze, d. h. unter $0,0001$ Volt ($< 1,8 \cdot 10^{-14}$ Amp.). Messungen nach der Auflademethode lieferten für ihn $5,2 \cdot 10^{-15}$ Amp.

Eine graphische Darstellung der prozentualen Ermüdung und Erholung der Rubidiumzelle gibt Fig. 3.

Die Ermüdungskurven tragen bei dieser Zelle ungefähr den gleichen Charakter, wie bei der Kochschen Zelle, die Erholungskurven steigen dagegen viel langsamer an und verlaufen gestreckter; das Wachsen der Ermüdung mit zunehmender Feldstärke ist deutlich

Tabelle 5. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Nicolstellung $30^0 0,0'$.

Zeit	130,0 Volt			132,0 Volt			134,0 Volt		
	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0m 15-20s	0,201	1000	0,000	0,295	1000	0,000	0,43	1000	0,000
1 0	0,194	965	,039	0,272	922	,088	0,380	884	,134
2 0	0,189	940	,067	0,260	882	,136	0,356	828	,205
3 0	0,1858	925	,085	0,253	858	,166	0,344	800	,242
4 0	0,1844	918	,093	0,2486	843	,185	0,337	784	,264
5 0	0,1827	909	,104	0,2457	833	,198	0,332	770	,284
6 0	0,1816	904	,110	0,2426	822	,213	0,3290	766	,289
7 0	—	—	—	0,2410	817	,219	0,3257	757	,302
8 0	0,1795	893	,123	0,2394	812	,226	0,3226	750	,312
9 0	—	—	—	0,2386	809	,230	0,3204	745	,320
10 0	0,1782	887	,130	0,2378	806	,234	0,3179	739	,328
12 30	—	—	—	0,2350	797	,246	0,3134	729	,343
15 0	0,1758	875	,145	0,2321	787	,260	0,3092	719	,358
17 30	—	—	—	0,2303	781	,268	0,3045	708	,375
20 0	0,1739	865	,157	0,2280	773	,280	0,3008	700	,387
25 0	—	—	—	0,2246	761	,298	0,2942	685	,411
30 0	0,1714	853	,173	0,2213	751	,311	0,2888	671	,433
40 0	—	—	—	0,2155	731	,340	0,2801	652	,464
45 0	0,1677	834	,197	—	—	—	—	—	—
50 0	—	—	—	0,2115	717	,361	0,2739	637	,490
60 0	0,1646	819	,217	0,2086	707	,376	0,2703	629	,503
90 0	0,1609	801	,241	0,2029	688	,406	0,2642	615	,528
120 0	0,1588	790	,256	0,2002	679	,420	0,2620	609	,538
150 0	—	—	—	0,1989	674	,428	0,2617	608	,540
180 0	0,1570	781	,268	0,1985	673	,430	0,2613	608	,540
210 0	0,1564	778	,273	—	—	—	0,2611	607	,542
240 0	0,1563	777	,274	0,1985	673	,430	0,2609	607	,542
0 0	0,1563	777	0,274	0,1985	673	0,430	0,2609	607	0,542
5 0	0,1576	784	,264	0,1993	676	,425	0,2614	608	,540
10 0	0,1582	787	,260	0,2000	678	,422	0,2636	613	,531
20 0	0,1594	793	,252	0,2014	683	,414	0,2651	617	,524
40 0	0,1612	802	,240	0,2043	693	,398	0,2699	628	,505
80 0	0,1641	817	,219	0,2108	714	,366	0,2797	650	,468
120 0	0,1667	829	,204	0,2154	730	,342	0,2905	676	,425
180 0	0,1704	848	,179	0,2242	760	,298	0,3058	711	,370
240 0	0,1735	863	,160	0,2307	782	,267	0,3200	744	,321
300 0	0,1756	874	,146	0,2366	802	,240	0,3356	781	,268

ausgeprägt, dagegen scheint die Abhängigkeit von der Lichtstärke hier in anderem Sinne zu laufen wie oben.

Um zu prüfen, ob die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen auch bei wesentlich geringeren Intensitäten sich bemerkbar machen, wurde mit der gleichen Zelle eine Beobachtungsreihe bei der Nicolstellung $5^0 0,0'$ (Intensität von der Größenordnung eines Sternes vierter Größe) ausgeführt. Da der Krügerwiderstand für diese schwachen Photoströme zu klein und ein größerer nicht zur Hand war, so wurde nach der Auflademethode gemessen, indem mit der Stoppuhr die Zeiten bestimmt wurden, welche die Saite brauchte, um von Skalenteil 5 nach Skalenteil 15 zu wandern. (Die geerdete Saite stand auf

dem Nullpunkt.) Um von etwaigen Empfindlichkeits- und Nullpunktschwankungen des Elektrometers frei zu sein, wurde jedesmal nach den Messungen, wenn es die Zeit erlaubte, der Unterbrecher U geschlossen und mit Hilfe des Kompensationsapparates die Saite zum Ausschlag auf die genannten Skalenteile gebracht; die Differenz der zugehörigen, an den Kurbelstellungen abgelesenen Spannungen ergibt das in der Beobachtungszeit durchlaufene Potential. Die Messungen sind in Tabelle 6 enthalten, für die Zeitangaben gilt das gleiche wie bisher. Die an der Zelle liegende Spannung betrug 132,2 Volt.

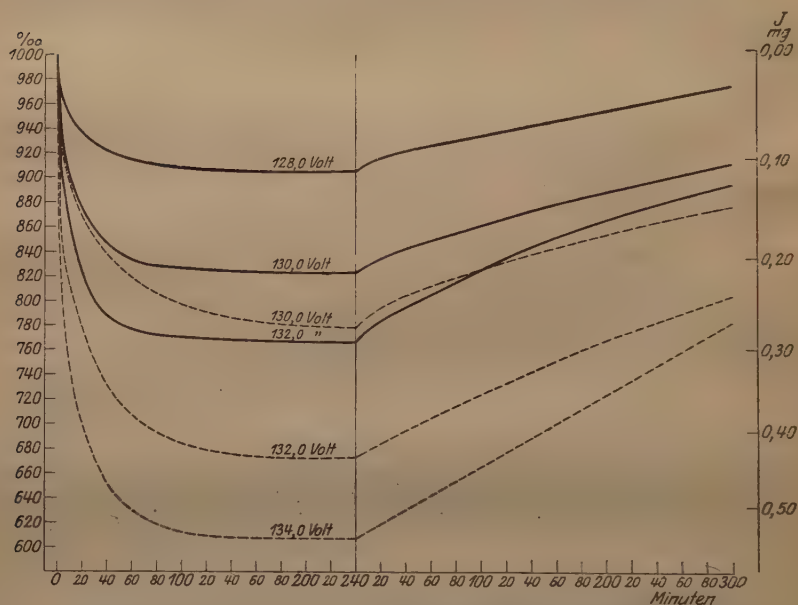


Fig. 3. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Ermüdungs- und Erholungskurven.

———— Nicolstellung: $50^{\circ} 0,0'$.
 - - - - - " $80^{\circ} 0,0'$.

Hier gibt die erste Spalte die Zeit nach dem erstmaligen Öffnen bzw. Schließen des Verschlusses, t die für die Aufladung von Skalenteil 5 bis 15 gemessenen Aufladezeiten, P die für die betreffende Zeit ermittelte Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Teilstrichen; t' ist die auf die Potentialdifferenz von 0,100 Volt umgerechnete Aufladezeit, die folgenden drei Spalten enthalten reziproke Aufladezeit, Ermüdung und scheinbare Helligkeitsänderung in Größenklassen. Infolge der geringeren Meßgenauigkeit — die Stoppuhr konnte nur bis auf $0,2^s$ abgelesen werden — enthalten die beiden letzten Spalten eine Dezimale weniger als in den vorigen Tabellen.

Tabelle 6. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Nicolstellung: $50^{\circ}0'$.

Zeit	t	P (Volt)	t'	$1/t'$	Proz.	mg
0 ^m 0 ^s	4,2 ^s	0,167	2,52 ^s	0,397	100	0,00
1 0	5,6	(,168) ¹⁾	3,33	,300	76	0,30
2 0	6,2	(,169)	3,67	,273	69	0,40
3 0	6,6	(,170)	3,88	,258	65	0,47
4 0	7,2	(,171)	4,21	,238	60	0,55
5 0	7,6	,172	4,42	,226	57	0,61
7 30	7,8	,173	4,51	,222	56	0,62
10 0	8,6	,175	4,91	,204	51	0,73
15 0	9,4	,175	5,39	,186	47	0,82
20 0	9,8	,174	5,64	,177	45	0,87
30 0	10,6	,177	5,99	,167	42	0,94
40 0	11,2	,179	6,26	,160	40	1,00
50 0	11,6	,179	6,48	,154	39	1,02
60 0	11,6	,175	6,63	,151	38	1,05
90 0	12,4	,175	7,09	,141	36	1,11
120 0	12,6	,169	7,46	,134	34	1,17
150 0	12,8	,172	7,44	,134	34	1,17
180 0	12,6	,165	7,64	,131	33	1,20
240 0	12,4	,157	7,90	,127	32	1,24
0 0	12,4	0,157	7,90	0,127	32	1,24
5 0	12,8	,164	7,81	,128	32	1,24
10 0	13,0	,169	7,70	,130	33	1,20
20 0	12,4	,169	7,34	,136	34	1,17
40 0	11,8	,168	7,03	,142	36	1,11
80 0	10,6	,167	6,34	,158	40	1,00
120 0	9,6	,169	5,68	,176	44	0,89
180 0	8,6	,169	5,09	,197	50	0,75
240 0	7,2	,160	4,50	,222	56	0,62
300 0	6,8	,160	4,25	,235	59	0,57
360 0	5,8	,145	4,00	,250	63	0,50
420 0	5,2	,138	3,77	,265	67	0,44

Auch bei dieser geringen Intensität sind Ermüdung und Erholung scharf ausgeprägt, ja im vorliegenden Falle sind die prozentualen Werte noch größer als bei den stärkeren Belichtungen; wengleich ein Teil dieser Erscheinung darauf zurückzuführen ist, daß hier der Ausgangswert für die Berechnung (100 Proz.) nicht der Zeit 15 bis 20^s, sondern dem wahren Belichtungsbeginn entspricht, so würde sich doch ein Resultat im gleichen Sinne ergeben, wenn wir etwa in allen Reihen von dem Zeitmoment 1^m 0^s ausgehen wollten.

Ähnlich wie die Rubidiumzelle verhält sich die als schwarzer Körper ausgebildete Kaliumzelle Nr. 4688 von Günther und Tegetmeyer. Das Entladungspotential dieser Zelle liegt ungefähr bei

1) Interpoliert.

225 Volt; die Messungen wurden bei Spannungen von 218,0, 2200, und 222,0 Volt angestellt und sind in der üblichen Form in Tabelle 7 enthalten. Die Kompensationsspannung für den Dunkeleffekt betrug bei dieser Zelle 0,0002 Volt. Die Zelle ist dadurch charakterisiert, daß die bekannten Stoßschwankungen sich bereits in erheblichem Abstand vom Entladungspotential bemerkbar machen, vielleicht verursacht durch die erst kurz vor der Benutzung erfolgte Herstellung dieser Zelle. Die Stellung der Nicols betrug bei allen Messungen $50^0 0,0'$.

Die Ergebnisse der Tabelle 7 sind in der folgenden Fig. 4 wieder graphisch dargestellt.

Tabelle 7.

Verspiegelte Kaliumzelle G. u. T. Nr. 4688. Nicolstellung: $50^0 0,0'$.

Zeit	218,0 Volt			220,0 Volt			222,0 Volt		
	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg	Volt	Prom.	mg
0m 15-20s	0,716	1000	0,000	0,847	1000	0,000	1,088	1000	0,000
1 0	0,714	997	,003	0,835	986	,015	1,076	990	,011
2 0	0,712	995	,005	0,823	972	,031	1,055	970	,033
3 0	0,708	989	,012	0,818	966	,038	1,040	956	,049
4 0	0,704	983	,019	0,814	961	,043	1,028	945	,061
5 0	0,700	978	,024	0,811	958	,047	1,021	939	,068
6 0	0,697	974	,029	0,806	952	,053	1,014	932	,076
7 0	0,694	970	,033	0,803	948	,058	1,008	926	,083
8 0	0,692	967	,036	0,800	944	,063	0,999	918	,093
9 0	0,690	964	,040	0,798	942	,065	0,997	916	,095
10 0	0,688	961	,043	0,795	939	,068	0,994	913	,099
12 30	0,684	955	,050	0,791	934	,074	0,985	905	,108
15 0	0,679	948	,058	0,787	929	,080	0,978	898	,117
17 30	0,676	944	,063	0,783	924	,086	0,967	888	,129
20 0	0,671	937	,071	0,779	920	,091	0,962	884	,134
25 0	0,666	930	,079	0,772	912	,100	0,953	876	,144
30 0	0,662	924	,086	0,769	908	,105	0,948	871	,150
40 0	0,655	915	,096	0,762	900	,114	0,937	861	,162
50 0	0,652	911	,101	0,757	894	,122	0,927	852	,174
60 0	0,647	904	,110	0,752	888	,129	0,920	845	,183
90 0	0,639	892	,124	0,743	877	,142	0,910	836	,194
120 0	0,636	888	,129	0,735	868	,154	0,905	832	,200
150 0	0,634	886	,131	0,734	866	,156	0,902	829	,204
180 0	0,633	884	,134	0,732	864	,159	0,901	828	,205
210 0	0,632	882	,136	—	—	—	—	—	—
240 0	0,632	882	,136	0,732	864	,159	0,900	827	,206
0 0	0,632	882	0,136	0,732	864	0,159	0,900	827	0,206
5 0	0,633	884	,134	0,733	865	,157	0,901	828	,205
10 0	0,634	886	,131	0,735	868	,154	0,903	830	,202
20 0	0,636	888	,129	0,740	873	,147	0,910	836	,194
40 0	0,642	897	,118	0,747	882	,136	0,923	848	,179
80 0	0,646	902	,112	0,757	894	,122	0,945	868	,154
120 0	0,649	906	,107	0,765	903	,111	0,960	882	,136
180 0	0,658	919	,092	0,773	912	,100	0,973	894	,122
240 0	0,664	928	,081	0,782	923	,087	0,986	906	,107
300 0	—	—	—	—	—	—	0,997	916	,095
360 0	—	—	—	—	—	—	1,005	924	,086

Die Kurven sind sehr ähnlich, wie bei der Rubidiumzelle.

Sehr bemerkenswert verhält sich die selbstgefertigte Kaliumzelle (Nr. 8), bei der schon früher besonders starke Abweichungen von der Proportionalität konstatiert worden waren. Bei ihr geht der ganze Ermüdungs- und Erholungsvorgang fabelhaft rasch vor sich; sofort nach Beginn der Belichtung sinkt die Empfindlichkeit so schnell, daß man mit den Kurbeln des Kompensationsapparates nicht mitkommt. Nach spätestens einer Minute ist nahezu Konstanz erreicht, so daß sich die Empfindlichkeit in den nächsten Stunden höchstens noch um

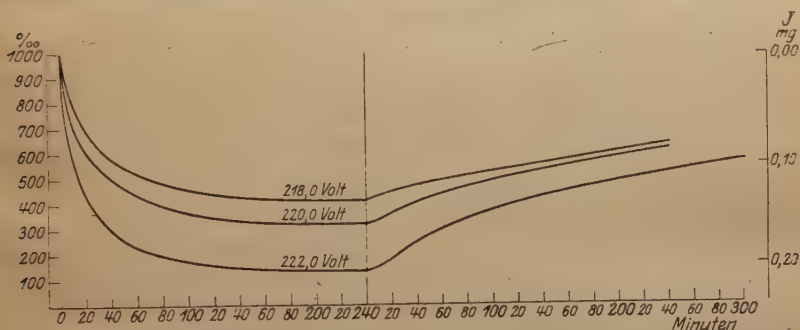


Fig. 4. Verspiegelte Kaliumzelle G. u. T. Nr. 4688.

Ermüdungs- und Erholungskurven.

Nicolstellung: $50^0 0,0'$.

einige Promille ändert. Bei Verdunkelung von nur wenigen Sekunden nimmt die Empfindlichkeit bereits stark zu, bei einer Dunkelpause von 30^s ist der Anfangswert nahezu wieder erreicht. Die Geschwindigkeit des ganzen Vorganges macht es unmöglich, zahlenmäßige Angaben über den Verlauf der Ermüdung und Erholung zu geben. Auch diese Angaben beziehen sich zunächst nur auf die Nachbarschaft des Entladungspotentials.

Außer den erwähnten Zellen wurden noch etwa acht andere Photozellen verschiedener Herkunft qualitativ auf ihr Verhalten untersucht. Sie alle zeigen den gleichen Effekt: In der Nähe des Entladungspotentials erleidet die ausgeruhte Zelle unter dem Einfluß von Belichtung deutlich ausgeprägte Empfindlichkeitsabnahme, die bei Verdunkelung der Zelle mehr oder weniger schnell wieder zurückgeht.

Neben diesen relativ schnell verlaufenden Empfindlichkeitsänderungen, welche in erster Linie die scheinbaren Abweichungen von der Proportionalität verursachen, zeigen fast alle von mir untersuchten Zellen noch eine Empfindlichkeitsänderung anderer Art, die sich in der Weise äußert, daß eine Zelle, die lange Zeit un-

benutzt (nicht unter Spannung) gestanden hat, nach Anlegung des Feldes allmählich unempfindlicher wird (wie schon von Guthnick und Prager bemerkt, l. c.), auch wenn kein Licht auf die Zelle fällt. Der Vorgang kann mehrere Wochen fortschreiten und nähert sich schließlich asymptotisch einem Grenzwert. Parallel dazu geht eine allmähliche Verringerung der oben beschriebenen prozentualen Ermüdungserscheinungen. Gleichzeitig darf man das an die Zelle gelegte Feld allmählich steigern; eine Spannung, die am ersten Tage bei dem kleinsten Lichtreiz leuchtende Entladung verursacht hätte, läßt sich nach einigen Wochen selbst bei stärkerer Belichtung ohne Gefahr für die Zelle überschreiten. Als Beispiel dieser allmählichen Empfindlichkeitsabnahme seien einige Messungsreihen an der Rubidiumzelle (Nr. 4525) mitgeteilt. Die Zelle wurde, nachdem sie über acht Wochen nicht benutzt worden war, am 6. Juni 1921 in das Photometer eingebaut und unter Spannung (132,0 Volt) gesetzt. Die Tabelle 8 gibt einige der in der üblichen Weise aufgenommenen Ermüdungskurven.

Tabelle 8. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Nicolstellung: $50^0 0,0'$.

Zeit	7. Juni 1921		10. Juni 1921		19. Juni 1921	
	Volt	Prom.	Volt	Prom.	Volt	Prom.
0 ^m 15-20 ^s	0,910	1000	0,86	1000	0,594	1000
1 0	0,835	918	0,743	864	0,565	951
2 0	0,766	842	0,704	819	0,545	918
3 0	0,724	796	0,677	788	0,535	900
4 0	0,698	767	0,657	764	0,531	894
5 0	0,676	743	0,642	747	0,525	884
6 0	0,657	722	0,628	731	0,523	880
7 0	0,641	704	0,616	717	0,520	875
8 0	0,628	690	0,604	703	0,516	868
9 0	0,615	676	0,596	694	0,513	864
10 0	0,607	667	0,588	684	0,511	860
12 30	0,585	645	0,567	660	0,504	848
15 0	0,567	623	0,553	648	0,499	840
17 30	0,553	608	0,542	631	0,493	829
20 0	0,542	596	0,532	619	0,489	823
25 0	0,526	578	0,515	599	0,480	808
30 0	0,515	566	0,506	588	0,475	799
40 0	0,500	549	0,492	572	0,477	787
50 0	0,492	541	0,485	564	0,464	780
60 0	0,487	535	0,480	558	0,462	777
90 0	0,483	531	0,477	555	0,458	770
120 0	0,480	528	0,475	553	0,457	769
150 0	0,478	525	—	—	—	—
180 0	0,477	524	0,474	551	0,456	767
210 0	—	—	—	—	—	—
240 0	0,477	524	0,472	549	0,455	765

Man erkennt an den Anfangswerten eines jeden Tages, wie die Empfindlichkeit der Zelle allmählich zurückgeht, gleichzeitig sieht man die prozentuale Ermüdung immer geringer werden. Letzteres ist augenscheinlich nur eine Wirkung der kleineren Anfangsempfindlichkeit; denn die Schlußwerte der drei Reihen (konstante Empfindlichkeit) sind nahezu die gleichen, wenn sie auch noch einen kleinen Gang (maximal 4 Proz.) in dem gedachten Sinne besitzen. Es macht fast den Eindruck, als ob bei Beginn der späteren Reihen die Zelle sich noch nicht voll erholt habe, sondern unter einer Art von Vorermüdung stehe, die — auch ohne den Zutritt von Licht — sich allmählich weiter ausbildet und schließlich ebenfalls einem konstanten Werte nähert.

Auch dieser Effekt gilt zunächst nur für die Nachbarschaft des Entladungspotentials, da mit geringeren Spannungen und größeren Intensitäten keine Untersuchungen angestellt wurden.

Prinzipiell zeigen die verschiedenen Zellen das gleiche, quantitativ sind die Ergebnisse bei den einzelnen Individuen verschieden. Es scheint, als ob Form und Größe der Zellen, die gestaltend auf den Verlauf des elektrischen Feldes in der Zelle einwirken, und vor allen Dingen der Gasdruck von Einfluß auf die Ermüdungsvorgänge sind¹⁾. Es muß dem Physiker vorbehalten bleiben, diese Zusammenhänge im einzelnen zu verfolgen.

III.

Das Auftreten von Ermüdungserscheinungen auch in edelgasgefüllten Alkalimetallzellen — jedenfalls in der Nähe des Entladungspotentials — dürfte nach den vorliegenden Ergebnissen sicher gestellt sein; die Erscheinungen unterscheiden sich jedoch von dem gewöhnlich als „lichtelektrische Ermüdung“ bezeichneten Vorgang in mancher Beziehung.

Die Arbeiten von Hallwachs²⁾ und seinen Schülern führten zu dem Resultat, daß nicht das Licht selbst als Ursache der lichtelektrischen Ermüdung angesehen werden darf, ebenso wenig wie Oberflächenänderungen der Metalle, sondern daß der lichtelektrisch empfindliche Körper eine Gasschicht ad- oder absorbiert, in welcher eine starke Elektronenabsorption stattzufinden scheint. Eine besondere Rolle spielt bei der Ermüdung in freier Luft das Ozon.

¹⁾ Vgl. hierzu H. E. Ives, *Astrophys. Journ.* **39**, 428, 1914.

²⁾ Eine vollständige Literaturübersicht lichtelektrischer Arbeiten bis 1913 ist enthalten in *Handbuch der Radiologie*, Bd. III.

Auf den ersten Blick scheinen die hier angestellten Versuche eine andere Deutung zu verlangen; denn der Einfluß der Belichtung bzw. Verdunkelung auf die Ermüdungsvorgänge ist evident, und Ozon ist in den alkaligefüllten Zellen mit Sicherheit nicht vorhanden.

Sieht man jedoch näher zu, so spricht schon der Einfluß, den die Feldstärke auf die Größe des Ermüdungseffektes ausübt, gegen die Wirkung des Lichtes als primäre Ursache; ich glaube zeigen zu können, daß wahrscheinlich auch in unserem Falle eine Gasbeladung des Alkalimetalles den Grund der Ermüdung bildet. Nur wird der Mechanismus des Vorganges ein anderer sein, wie bei der gewöhnlichen lichtelektrischen Ermüdung.*

In einer gasgefüllten Zelle tritt bei Anwendung eines beschleunigenden Feldes von einer gewissen Feldstärke an Stoßionisation auf, die mit der Annäherung an das Entladungspotential schnell wächst, wie das steile Ansteigen der Charakteristik der Photozellen anzeigt.

Bei stattfindender Stoßionisation wird nicht nur der Elektronenstrom vom Alkalimetall zur Anode erheblich verstärkt, sondern es bilden sich auch positive Gasionen, deren Zahl mit Annäherung an das Entladungspotential im selben Maße zunimmt. Während bei der Diskussion der photoelektrischen Wirkung in gasgefüllten Zellen meist sehr ausführlich von der Rolle der Elektronen die Rede ist, habe ich in der diesbezüglichen Literatur über die Erlebnisse dieser positiv geladenen Gasteilchen und ihren Einfluß auf die photoelektrischen Vorgänge nichts finden können.

So viel ist jedoch sicher: Infolge der Beschleunigung durch das elektrische Feld in der Zelle werden die positiven Ionen mit großen Geschwindigkeiten gegen die Alkalimetallkathode geschleudert werden, ebenso wie die Elektronen gegen die Ringanode. Mit wachsendem Felde wird sich daher an der Oberfläche des Alkalimetalles eine allmählich wachsende Gasschicht (Ionengas) ausbilden, die eine erhebliche Dichte erreichen kann und in der eine Absorption der austretenden Photoelektronen stattfindet. Offen bleibt zunächst noch die Frage, ob die positiven Gasionen mehr oder weniger tief in das Alkalimetall eindringen (Absorption), oder ob sie nur an der Oberfläche des Metalles festgehalten werden (Adsorption), ob sie neutralisiert werden oder ob sie ihre Ladung behalten und so gewissermaßen eine positiv geladene elektrische Doppelschicht¹⁾ über der

¹⁾ Vgl. Lenard, Ann. d. Phys. 8, 149—198, 1902; ferner Lenard und Saeland, Ann. d. Phys. 28, 476—502, 1909.

Kathode bilden. Wahrscheinlich wird beides gleichzeitig der Fall sein. Der Erfolg ist jedenfalls der gleiche: Ermüdung!

Das ab- oder adsorbierte Gas wird sich infolge von Diffusion von der Metallschicht loszulösen trachten. Solange der Zugang positiver Ionen den Diffusionsvorgang übersteigt, wird die Ermüdung — mit abnehmender Geschwindigkeit — fortschreiten; ist Gleichgewicht eingetreten, so haben wir Konstanz der Empfindlichkeit. Eine Vermehrung oder Verminderung des Ionenstromes wird diese Konstanz nach der einen oder anderen Seite stören müssen.

Unterbricht man daher die Erzeugung positiver Ionen, indem man die Stoßionisation z. B. durch zeitweise Verdunkelung der Zelle aufhebt oder vermindert (da in diesem Falle keine Photoelektronen ausgelöst werden), so überwiegt der Diffusionsvorgang und die Gasbeladung des Alkalimetalles nimmt ab. Erholung!

Auf Grund dieser Anschauung müßte auch Erholung eintreten, wenn das Licht auf die Zelle zwar weiter wirkt, aber das elektrische Feld zeitweilig aufgehoben wird. Der Versuch bestätigt diese Ansicht. Allerdings sind nicht alle Zellen für dieses Experiment geeignet. In Zellen, bei denen ein großer Teil der inneren Glasoberfläche frei oder höchstens mit einem unsichtbar dünnen Alkalihauch bedeckt ist, bilden sich, wie schon Elster und Geitel gezeigt haben¹⁾, unter Umständen fest anhaftende Wandladungen aus, die bei schnellem Wechsel des Feldes sich nicht ausgleichen können, sondern Störungen verursachen, die den gesuchten Effekt überdecken. Bei den als schwarzer Körper ausgebildeten Photozellen fällt diese Fehlerquelle fort und die Erscheinung kommt klar zum Ausdruck.

Zwei derartige am gleichen Tage aufgenommene Erholungskurven der Kochschen Zelle Nr. 2 zeigt die Tabelle 9. Die Kompensationsspannung zu Beginn der Messungen bei unermüdeter Zelle betrug 0,423 Volt (= 1000 Prom. gesetzt). Die Zelle wurde in gewohnter Weise bei Nicolstellung $20^{\circ} 0,0'$ vorermüdet, bis Konstanz der Empfindlichkeit eingetreten war, und dann die Erholung in der üblichen Weise durch Verdunkelung bewirkt. Nach vier Stunden wurden die Beobachtungen unterbrochen und die Ermüdung von neuem eingeleitet, bis wieder Konstanz der Empfindlichkeit erreicht war. Die Zelle blieb jetzt unter dauernder Belichtung, jedoch wurde die Spannung (257,0 Volt) abgenommen und die Kaliumbelegung geerdet. 30 Sekunden vor jeder Messung wurde die alte Spannung wieder angelegt und dann

¹⁾ Phys. ZS. 14, 744, 1913.

der Photoeffekt durch Kompensation gemessen. Die Zeiten sind hier gerechnet von der ersten Abnahme des Feldes an.

Tabelle 9.

Kochsche Zelle Nr. 2. Nicolstellung: $20^0 0,0'$. Spannung: 257,0 Volt.

Zeit	Verdunkelung		Feldabnahme	
	Volt	Prom.	Volt	Prom.
0 ^m 0 ^s	0,347	820	0,341	823
2 0	0,358	846	0,373	901
5 0	0,367	867	0,384	930
10 0	0,375	886	0,397	961
20 0	0,384	908	0,412	998
40 0	0,396	936	0,427	1034
60 0	0,403	952	0,431	1041
120 0	0,412	974	0,433	1046
180 0	0,413	977	—	—
240 0	0,414	979	—	—

Ebenso wie bei Verdunkelung hat auch bei abgenommenem Feld eine Erholung stattgefunden, trotzdem die Zelle dauernd unter Belichtung stand, ein sicherer Beweis, daß auch in unserem Falle das Licht selbst nicht die primäre Ursache der Ermüdung sein kann.

Eine graphische Darstellung der beiden Erholungskurven gibt die folgende Fig. 5.

Der Versuch zeigt uns, daß die Erholung unter dem Einfluß des Lichtes aber bei abgenommenem Feld nicht nur erheblich schneller vonstatten geht, als bei Verdunkelung, sondern daß die nach zwei Stunden erreichte Empfindlichkeit die Anfangsempfindlichkeit nicht unerheblich übersteigt.

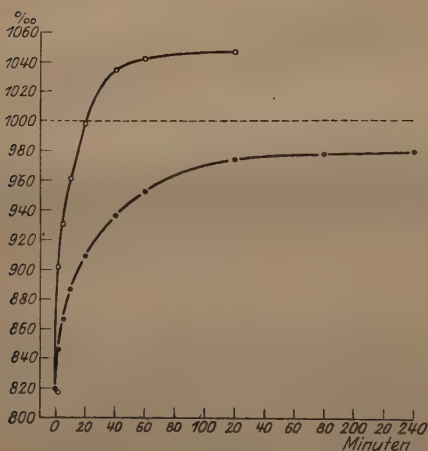


Fig. 5. Kochsche Zelle Nr. 2.

Erholungskurven { • Verdunkelung.
 ○ Feldabnahme.
 ----- Anfangsintensität.

Diese Tatsache spricht dafür, daß die Gasteilchen ihre positive Ladung nicht oder nur zu einem kleinen Teil verloren haben können. Denn nur wenn sie ihre Ladung behalten, übt das Feld eine den Diffusionsvorgang verzögernde Anziehungskraft

auf diese Gasteilchen aus. Anderenfalls müßte die Erholung in beiden Reihen mit angenähert gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen, da eine positive Ionenzufuhr in beiden Fällen nicht stattfindet.

Messungen mit der ebenfalls als schwarzer Körper ausgebildeten Kaliumzelle G. u. T. Nr. 4688 haben diese Ansicht bestätigt, indem sie eine weitere Steigerung des Erholungsvorganges bei Umkehrung des Feldes erkennen lassen und auch auf eine sekundäre Mitwirkung des Lichtes bei der Erholung hinweisen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 zusammengestellt. Vor Beginn der Messungen wurde die Zelle jedesmal in der gewohnten Weise vorermüdet, bis Konstanz der Empfindlichkeit eintrat; die Anfangsempfindlichkeit für jeden Tag ist ebenfalls in der Tabelle angegeben.

Die erste Reihe zeigt die Erholung auf dem gewöhnlichen Wege bei Dunkelheit, während das Feld ($-222,0$ Volt am Kalium) unverändert blieb; die zweite Reihe gibt die Erholung ebenfalls bei Dunkelheit, während gleichzeitig das Feld abgenommen wurde (Kalium geerdet). Die dritte Reihe ist bei Dunkelheit und einem Gegenpotential ($+80$ Volt am Kalium) aufgenommen worden. Diese noch weit vom Entladungspotential entfernte Spannung wurde deshalb gewählt, um nicht durch ein zu starkes Feld ähnliche Vorbedingungen wie bei der Ermüdung zu schaffen; zur Abstoßung der positiven Gasionen reicht die Spannung jedenfalls aus.

Bei den beiden folgenden Reihen blieb die Zelle auch während der Erholungszeit dem Einfluß des Lichtes ausgesetzt, und zwar während des vierten Versuches bei fehlendem Feld, während des fünften wiederum bei einem Gegenpotential von $+80$ Volt. 30 Sekunden vor jeder Messung wurde der Verschluß geschlossen und die normale Feldspannung wieder angelegt. Mit Ausnahme der ersten Reihe mußte sehr schnell gearbeitet werden, um den Einfluß einer Neuermüdung zu vermeiden; die Kompensationsspannungen wurden daher nur bis auf zwei Dezimalen genau bestimmt.

Während sich bei konstantem Feld der Dunkeleffekt innerhalb der Meßgenauigkeit überhaupt nicht zu ändern pflegt, ist er nach Abnahme und Wiederanlegung der beschleunigenden Spannung erheblich größer geworden, klingt aber rasch ab. Die Erscheinung ist bereits früher von anderer Seite¹⁾ beobachtet worden. Ob die Deutung, welche Elster und Geitel dieser scheinbaren „Nachwirkung“

¹⁾ Marx und Lichteneker, Ann. d. Phys. **41**, 150, 1913; Elster und Geitel, Phys. ZS. **14**, 743, 1913.

gegeben haben, infolge des Auftretens des Effektes auch an den innen völlig verspiegelten Zellen nicht einer Erweiterung bedarf, soll hier nicht näher untersucht werden. In den Werten der Tabelle 10 ist der direkt nach jeder Empfindlichkeitsbestimmung gemessene Dunkeleffekt bereits berücksichtigt, doch sind die Beträge der D.E.-Korrektion der Tabelle beigelegt.

Tabelle 10. Verspiegelte Kaliumzelle G. u. T. Nr. 4688.

Nicolstellung: $50^0 0'$. Feldspannung: 222,0 Volt.

Zeit	I. (26. Juni 1921) Volt		II. (29. Juni 1921) Volt		III. (29. Juni 1921) Volt		IV. (28. Juni 1921) Volt		V. (30. Juni 1921) Volt	
Anfangsempfindlichkeit										
	1,088		1,052		1,052		1,106		0,935	
Erholungskurven										
	Volt	Proz.	Volt	Proz.	Volt	Proz.	Volt	Proz.	Volt	Proz.
0 ^m 0 ^s	0,900	100,0	0,89	100	0,87	100	0,92	100	0,88	100
5 0	0,901	100,1	0,94	105	1,12	129	1,12	122	1,29	147
10 0	0,903	100,4	1,00	112	1,18	135	1,18	128	1,45	166
20 0	0,910	101,1	1,05	118	1,23	142	1,32	144	1,59	181
40 0	0,923	102,5	1,10	123	1,33	153	1,43	155	Glimmentladung	
80 0	0,945	105,0	1,19	133	1,39	160	1,49	162	—	—
120 0	0,960	106,6	1,27	142	1,43	164	1,52	165	—	—
180 0	0,973	108,1	1,30	145	—	—	—	—	—	—
240 0	0,986	109,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Dunkeleffektkorrektion										
	Volt		Volt		Volt		Volt		Volt	
0 ^m 0 ^s	(0,0002)		(0,000)		(0,000)		(0,000)		(0,000)	
5 0	(2)		(33)		(41)		(22)		(45)	
10 0	(2)		(40)		(48)		(28)		(54)	
20 0	(2)		(51)		(61)		(38)		(68)	
40 0	(2)		(56)		(69)		(40)		—	
80 0	(2)		(55)		(72)		(46)		—	
120 0	(2)		(57)		(73)		(49)		—	
180 0	(2)		(59)		—		—		—	
240 0	(2)		—		—		—		—	

Die in den fünf Reihen zum Ausdruck kommende prozentuale Erholung ist in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Der Verlauf der einzelnen Kurven vertieft die oben vertretene Anschauung, daß es sich bei dem ganzen Ermüdungsvorgang um eine Adsorptionserscheinung handelt, bei der eine positiv geladene Gasschicht großer Dichte das Alkalimetall überdeckt und die austretenden Photoelektronen absorbiert¹⁾. Daß in diesem

¹⁾ Durch die positiv geladene Gasschicht wird gleichzeitig das Feld in der Zelle verringert, was ebenfalls eine Empfindlichkeitsabnahme der Zelle hervorruft.

Fälle das Abnehmen und mehr noch das Umkehren des Feldes den Diffusionsvorgang und die damit verbundene Erholung beschleunigen muß, ist ohne weiteres zu übersehen. Aber auch die Steigerung dieser Erscheinung unter der Einwirkung des Lichtes erklärt sich zwanglos aus diesem Gedankengang heraus, da die aus dem Alkalimetall austretenden primären Elektronen Teile der anhaftenden Gasschicht neutralisieren oder mit sich fortführen werden, ohne daß neue positive Ionen sie ersetzen können.

In allen Fällen — mit Ausnahme der Reihe I — tritt eine Steigerung der Empfindlichkeit über die Anfangsempfindlichkeit hinaus ein, die im letzten Beispiel zur Einleitung der Glimmentladung führte.

Diese Beobachtung berechtigt zu dem Schluß, daß auch die langsame Empfindlichkeitsabnahme der unter Spannung gesetzten Zelle — mit oder ohne Belichtung — tatsächlich nichts anderes ist, als eine dem Wesen nach gleiche Ermüdungserscheinung, wie die schnell verlaufenden Vorgänge — eine allmähliche Beladung des Alkalimetalles mit einer positiv geladenen Gasschicht.

Eine längere Zeit nicht unter Spannung stehende Zelle wird einen etwa vorhandenen Gasbelag der Alkalifläche infolge von Diffusion verlieren, bis natürliches Gleichgewicht eintritt. Dies ist unter gegebenen Bedingungen der Zustand größter Empfindlichkeit einer Zelle. Wird jetzt ein starkes Feld angelegt (Alkali-Kathode), so sind die Bedingungen gegeben, daß etwa entstehende positive Gasionen dem Alkalimetall zustreben und so eine „Ermüdung der Zelle“ zur Folge haben. Derartige positive Ionen werden aber in diesen Photozellen stets entstehen, wenn die Vorbedingungen für kräftige Stoßionisation gegeben sind — auch ohne Zutritt von Licht —, da der Dunkeleffekt und eigene Elektronenemission (Radioaktivität) der Alkalimetalle bereits in diesem Sinne wirken. Durch Lichtzufuhr wird der Vorgang verstärkt und beschleunigt. Zwingt man den Gasbelag, durch Abnahme oder Umkehr des Feldes die

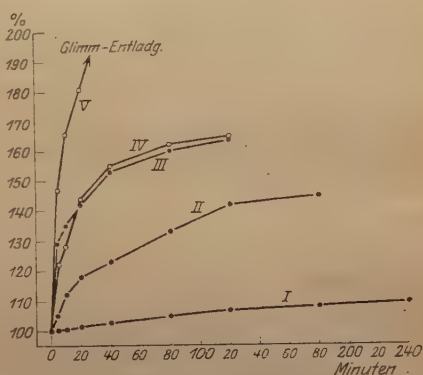


Fig. 6. Verspiegelte Kaliumzelle Nr. 4688. Erholungskurven.

I. bei Dunkelheit und Feld, II. bei Dunkelheit ohne Feld, III. bei Dunkelheit und Gegenpotential, IV. bei Lichtzutritt ohne Feld, V. bei Lichtzutritt und Gegenpotential.

Oberfläche des Alkalimetalles freizugeben, so findet mehr oder weniger schnell eine Empfindlichkeitssteigerung statt, die den für den betreffenden Tag geltenden Anfangswert der zwar ausgeruhten, aber bereits längere Zeit unter Spannung stehenden Zelle erheblich übertreffen und unter Umständen zur Glimmentladung führen kann.

Die Empfindlichkeit der Zellen ist daher — **wenigstens in der Nähe des Entladungspotentials** — auch für gegebene Versuchsbedingungen (bestimmte Spannung, bestimmte Lichtmenge) keine Konstante, sondern sie kann zwischen den folgenden Grenzwerten variieren: Maximale Empfindlichkeit, wenn in der nichtbenutzten Zelle Gleichgewicht eingetreten ist; minimale Empfindlichkeit, wenn die unter Spannung stehende und dem Einfluß des Lichtes ausgesetzte Zelle ebenfalls Gleichgewicht erreicht hat. Ein Wechsel der Spannung oder der Intensität war in der Nähe des Entladungspotentials bei allen untersuchten Zellen mit einer Änderung der Empfindlichkeit verbunden.

Diese Gesichtspunkte sind zu berücksichtigen, wenn man bei größter Empfindlichkeit der Photozelle und größtmöglicher innerer Meßgenauigkeit einwandfreie Resultate erhalten will.

Durch die hier aufgedeckten Ermüdungsvorgänge lassen sich die meisten ¹⁾ von anderen Beobachtern gefundenen Störungen befriedigend deuten. Daß von anderer Seite Ermüdungserscheinungen an edelgasgefüllten Alkalimetallzellen bisher nicht gefunden worden sind, ist wohl auf die Tatsache zurückzuführen, daß die diesbezüglichen Untersuchungen ausnahmslos in größerem Abstand vom Entladungspotential angestellt worden sind. Allerdings sprechen die Beobachtungen des Herrn Barkow ²⁾ dafür, daß bei sehr großen Intensitäten (Sonne) vielleicht auch hier sich Störungen infolge von Ermüdungseffekten bemerkbar machen.

IV.

Die langsam verlaufenden Empfindlichkeitsänderungen der Photozellen werden die differentiellen Helligkeitsmessungen eines Beobachtungsabends im allgemeinen nicht merklich beeinflussen; dagegen können die kurzfristigen Ermüdungsvorgänge unter Umständen — vor

¹⁾ Auffällig ist die Beobachtung der Herren Guthnick und Prager, daß mehrere ihrer Zellen bei Belichtung empfindlicher, bei Dunkelheit unempfindlicher werden. Allerdings handelte es sich dort um nicht als schwarze Körper ausgebildete, gewöhnliche Zellen, bei denen Störungen anderer Art auftreten können.

²⁾ Barkow, l. c.

allein, wenn es sich um die Ableitung größerer Intensitätsverhältnisse aus der Größe der gemessenen Photoströme handelt — eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle bilden, wie an einer Anzahl Messungen gezeigt werden soll.

Die Untersuchung ging in der Weise vor sich, daß durch Drehung des ersten Nicols eine Reihe bekannter Intensitätsverhältnisse hergestellt und die zugehörigen Photoströme wieder nach der Kompensationsmethode gemessen wurden. Ein Vergleich zwischen den aus dem Azimut der Nicols berechneten (R) und den durch Messung der Photoströme beobachteten (B) Intensitätsverhältnissen zeigt die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz für die betreffende Zelle. Ausgedrückt sind die Helligkeitsverhältnisse wieder in astronomischen Größenklassen; als Nullpunkt ist willkürlich die Intensität bei der Nicolstellung $50^{\circ}0,0'$ ($= 0,000$ mg) gewählt worden. Die Lampenhelligkeit blieb während der einzelnen Messungsreihen innerhalb eines Promille konstant.

Zwei derartige Reihen sowohl für die ausgeruhte (12 Stunden Dunkelheit), als auch für die vorermüdete Zelle sind in Tabelle 11 enthalten. Für die jeweils erste Messung wurden berechnete und beobachtete Intensität einander gleich gesetzt; die Proportionalitätsabweichungen finden sich unter $R - B$ zusammengestellt, das negative Vorzeichen deutet auf eine geringere, das positive auf eine größere Empfindlichkeit der Zelle hin, als bei dem Ausgangswert jeder Messungsreihe. Die Zelle stand vom Beginn der Beobachtungen an unter ständiger Belichtung der durch die betreffende Nicolstellung

Tabelle 11. Kochsche Zelle Nr. 2. Spannung: 256,0 Volt.

Zeit	Nicolstellung	Kompensationsspannung Volt	J_B mg	J_R mg	$R - B$ mg
$0^m 0^s$	$50^{\circ}0,0'$	1,3990	0,000	0,000	0,000
0— 3m	50 0,0	1,3073	0,073	0,000	— 0,073
3— 6	40 0,0	0,8676	— 0,518	0,381	— 0,137
6— 9	30 0,0	0,5116	1,092	0,927	— 0,165
9— 12	20 0,0	0,2383	1,921	1,751	— 0,170
12— 15	10 0,0	0,0620	3,384	3,223	— 0,161
15—177	Dauerbelichtung bei Nicolstellung $50^{\circ}0,0'$				
177—180	50 0,0	0,9633	0,000	0,000	0,000
180—183	40 0,0	0,6776	0,382	0,381	— 0,001
183—186	30 0,0	0,4110	0,925	0,927	+ 0,002
186—189	20 0,0	0,1946	1,737	1,751	+ 0,014
189—192	10 0,0	0,0520	3,169	3,223	+ 0,054
192—195	10 0,0	0,0543	3,122	3,223	+ 0,101

bestimmten Helligkeit; die Einstellung der Nicols erforderte etwa 10 Sekunden, die Dauer der Belichtung mit einer bestimmten Intensität betrug je 3 Minuten. Die Messungen gelten für die Mitte des angegebenen Zeitintervalles.

Eine Übersicht über das Verhalten der Zelle bietet die graphische Darstellung der $R-B$ in der folgenden Fig. 7. Die obere Kurve gibt die auf die Zelle wirkenden Intensitäten (J_R) wieder, die untere (dJ) die Abweichungen von der Proportionalität.

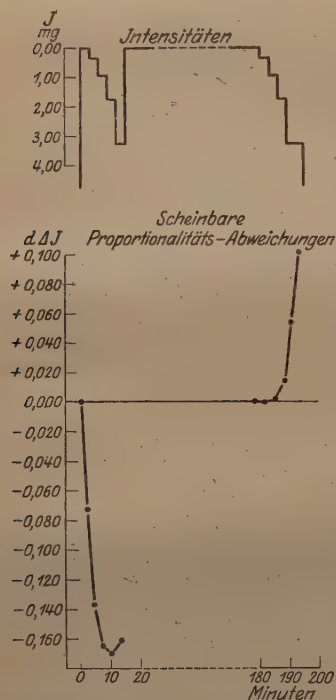


Fig. 7. Kochsche Zelle Nr. 2.
Proportionalitätsabweichungen.

Wir sehen, daß die erste Reihe mit abnehmender Intensität den Photostrom kleiner, die zweite größer zeigt, als es der strengen Proportionalität entspricht. Die sich scheinbar widersprechenden Resultate von J. O. Griffith¹⁾ und H. Dember²⁾ kann man also auch mit ein und derselben Zelle unter sonst gleichen Versuchsbedingungen finden, wenn man einmal auf der Ermüdungskurve, das andere Mal auf der Erholungskurve arbeitet.

Die Verhältnisse liegen hier besonders einfach, weil die Intensität sich nur in einem Sinne geändert hat. Bei photometrischen Messungen wird man aber, wenn irgend möglich, die Messungen symmetrisch anzuordnen suchen, um säkular verlaufende Störungen zu eliminieren. Diesem Messungsmodus entsprechen die folgenden Reihen (Tabelle 12 und 13). Da es nicht unwahrscheinlich schien, daß es für den

Gang der Abweichungen einen Unterschied machen würde, ob man mit der größten oder kleinsten Intensität die Reihe beginnt, so sind beide Fälle sowohl für die ausgeruhte als auch für die ermüdete Zelle durchgeführt. Die Anordnung der Tabellen ist die gleiche wie bei Tabelle 11, für die Anfangsmessung einer jeden Reihe wurden wieder berechnete und beobachtete Intensität gleichgesetzt.

¹⁾ J. O. Griffith, Phil. Mag. **14**, 297, 1907.

²⁾ H. Dember, Ber. d. Kgl. Sächs. Akad. d. Wiss. **64**, 266, 1912.

Tabelle 12. Kochsche Zelle Nr. 2. Spannung: 256,0 Volt.

Zeit	Nicolstellung	Kompen- sations- spannung Volt	J_B mg	J_R mg	$R - B$ mg
0m 0s	10° 0,0'	0,0760	3,223	3,223	0,000
0— 3m	10 0,0	0,0740	3,252	3,223	— 0,029
3— 6	20 0,0	0,2830	1,795	1,751	— 0,044
6— 9	30 0,0	0,5920	0,994	0,927	— 0,067
9— 12	40 0,0	0,9440	0,487	0,381	— 0,106
12— 15	50 0,0	1,2850	0,153	0,000	— 0,153
15— 18	50 0,0	1,2307	0,199	0,000	— 0,199
18— 21	40 0,0	0,8463	0,606	0,381	— 0,225
21— 24	30 0,0	0,5107	1,154	0,927	— 0,227
24— 27	20 0,0	0,2390	1,979	1,751	— 0,228
27— 30	10 0,0	0,0627	3,492	3,223	— 0,209
30— 33	10 0,0	0,0643	3,405	3,223	— 0,182
33— 36	20 0,0	0,2527	1,918	1,751	— 0,167
36— 39	30 0,0	0,5420	1,079	0,927	— 0,152
39— 42	40 0,0	0,8793	0,565	0,381	— 0,184
42— 45	50 0,0	1,2110	0,217	0,000	— 0,217
45— 48	50 0,0	1,1753	0,249	0,000	— 0,249
48— 51	40 0,0	0,8130	0,650	0,381	— 0,269
51— 54	30 0,0	0,4887	1,202	0,927	— 0,275
54— 57	20 0,0	0,2300	2,021	1,751	— 0,270
57— 60	10 0,0	0,0593	3,492	3,223	— 0,269
60— 63	10 0,0	0,0610	3,462	3,223	— 0,239
63— 66	50 0,0	1,2150	0,213	0,000	— 0,213
66—300	Dauerlicht bei Nicolstellung 50° 0,0'				
300	10 0,0	0,0520	3,223	3,223	0,000
300—303	10 0,0	0,0530	3,202	3,223	+ 0,021
303—306	20 0,0	0,2133	1,690	1,751	+ 0,061
306—309	30 0,0	0,4667	0,840	0,927	+ 0,087
309—312	40 0,0	0,7760	0,288	0,381	+ 0,093
312—315	50 0,0	1,0930	— 0,084	0,000	+ 0,084
315—318	50 0,0	1,0760	— 0,067	0,000	+ 0,067
318—321	40 0,0	0,7510	0,324	0,381	+ 0,057
321—324	30 0,0	0,4560	0,865	0,927	+ 0,062
324—327	20 0,0	0,2150	1,682	1,751	+ 0,069
327—330	10 0,0	0,0567	3,129	3,223	+ 0,094
330—333	10 0,0	0,0580	3,104	3,223	+ 0,119
333—336	20 0,0	0,2277	1,619	1,751	+ 0,132
336—339	30 0,0	0,4873	0,793	0,927	+ 0,134
339—342	40 0,0	0,8060	0,247	0,381	+ 0,134
342—345	50 0,0	1,1260	— 0,116	0,000	+ 0,116
345—348	50 0,0	1,0997	— 0,090	0,000	+ 0,090
348—351	40 0,0	0,7643	0,305	0,381	+ 0,076
351—354	30 0,0	0,4620	0,851	0,927	+ 0,076
354—357	20 0,0	0,2180	1,667	1,751	+ 0,084
357—360	10 0,0	0,0577	3,110	3,223	+ 0,113
360—363	10 0,0	0,0590	3,086	3,223	+ 0,137

Eine graphische Darstellung der Intensitäten und Proportionalitätsabweichungen ist in der folgenden Fig. 8 gegeben; die Kurven der Tabelle 12 sind ausgezogen, die der Tabelle 13 punktiert.

Tabelle 13. Kochsche Zelle Nr. 2. Spannung: 258,0 Volt.

Zeit	Nicolstellung	Kompensations- spannung Volt	J_B mg	J_R mg	$R - B$ mg
0 ^m 0 ^s	50° 0,0'	1,4470	0,000	0,000	0,000
0— 3 ^m	50 0,0	1,3673	0,062	0,000	— 0,062
3— 6	40 0,0	0,9090	0,505	0,381	— 0,124
6— 9	30 0,0	0,5413	1,068	0,927	— 0,141
9— 12	20 0,0	0,2523	1,897	1,751	— 0,146
12— 15	10 0,0	0,0657	3,357	3,223	— 0,134
15— 18	10 0,0	0,0667	3,341	3,223	— 0,118
18— 21	20 0,0	0,2623	1,854	1,751	— 0,103
21— 24	30 0,0	0,5583	1,034	0,927	— 0,107
24— 27	40 0,0	0,9057	0,509	0,381	— 0,128
27— 30	50 0,0	1,2410	0,167	0,000	— 0,167
30— 33	50 0,0	1,2030	0,201	0,000	— 0,201
33— 36	40 0,0	0,8293	0,605	0,381	— 0,224
36— 39	30 0,0	0,5007	1,152	0,927	— 0,225
39— 42	20 0,0	0,2363	1,968	1,751	— 0,217
42— 45	10 0,0	0,0620	3,420	3,223	— 0,197
45— 48	10 0,0	0,0633	3,398	3,223	— 0,175
48— 51	20 0,0	0,2493	1,910	1,751	— 0,159
51— 54	30 0,0	0,5343	1,082	0,927	— 0,155
54— 57	40 0,0	0,8717	0,550	0,381	— 0,169
57— 60	50 0,0	1,2050	0,199	0,000	— 0,199
60— 63	50 0,0	1,1733	0,223	0,000	— 0,228
63— 800	Dauerlicht bei Nicolstellung 50° 0,0'				
300	50 0,0	1,0530	0,000	0,000	0,000
300— 303	50 0,0	1,0530	0,000	0,000	0,000
303— 306	40 0,0	0,7413	0,381	0,381	0,000
306— 309	30 0,0	0,4520	0,913	0,927	+ 0,009
309— 312	20 0,0	0,2150	1,725	1,751	+ 0,026
312— 315	10 0,0	0,0560	3,186	3,223	+ 0,037
315— 318	10 0,0	0,0587	3,135	3,223	+ 0,088
318— 321	20 0,0	0,2290	1,657	1,751	+ 0,094
321— 324	30 0,0	0,4930	0,824	0,927	+ 0,103
324— 327	40 0,0	0,8117	0,283	0,381	+ 0,098
327— 330	50 0,0	1,1340	— 0,081	0,000	+ 0,081
330— 333	50 0,0	1,1107	— 0,058	0,000	+ 0,058
333— 336	40 0,0	0,7713	0,338	0,381	+ 0,043
336— 339	30 0,0	0,4683	0,880	0,927	+ 0,047
339— 342	20 0,0	0,2210	1,695	1,751	+ 0,056
342— 345	10 0,0	0,0583	3,142	3,223	+ 0,081
345— 348	10 0,0	0,0597	3,116	3,223	+ 0,107
348— 351	20 0,0	0,2337	1,634	1,751	+ 0,117
351— 354	30 0,0	0,5027	0,803	0,927	+ 0,124
354— 357	40 0,0	0,8257	0,264	0,381	+ 0,117
357— 360	50 0,0	1,1467	— 0,093	0,000	+ 0,093
360— 363	50 0,0	1,1233	— 0,070	0,000	+ 0,070

Die Wirkung der partiellen Ermüdung und Erholung auf die Ergebnisse photometrischer Messungen ist deutlich in diesen Kurven ausgeprägt; unter der Voraussetzung strenger Proportionalität würden wir zu völlig verkehrten Resultaten gelangen und eine Veränderlich-

keit der Lichtquelle dort errechnen, wo in Wahrheit Empfindlichkeitschwankungen der Photozelle bestehen.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß der Einfluß dieser Fehler auf das Messungsergebnis verschwindet, wenn man — symmetrische Anordnung der Beobachtungen vorausgesetzt — die zueinander gehörigen Messungen zu Mittelwerten zusammenfaßt.

Wir haben in den Tabellen 12 und 13 immer je vier symmetrisch liegende Messungen einer jeden Intensität. Bilden wir aus den zueinander gehörigen J_B die Mittel und setzen durch Addition bzw. Subtraktion einer für jede einzelne Reihe konstanten Größe wieder den Anfangswert der $J_B(\text{Mittel})$ gleich dem berechneten Wert J_R , so erhalten wir die folgenden Zahlen:

Für Tabelle 12.

Nicolstellung	10 ⁰ 0,0'	20 ⁰ 0,0'	30 ⁰ 0,0'	40 ⁰ 0,0'	50 ⁰ 0,0'
	mg	mg	mg	mg	mg
Ohne Vorbelichtung					
$J_B(\text{Mittel})$	3,223	1,756	0,935	0,405	0,032
J_R	3,223	1,751	0,927	0,381	0,000
$R - B$	0,000	-0,005	-0,008	-0,024	-0,032
Mit Vorbelichtung					
$J_B(\text{Mittel})$	3,223	1,751	0,925	0,378	0,002
J_R	3,223	1,751	0,927	0,381	0,000
$R - B$	0,000	0,000	+0,002	+0,003	+0,002

Für Tabelle 13.

Nicolstellung	50 ⁰ 0,0'	40 ⁰ 0,0'	30 ⁰ 0,0'	20 ⁰ 0,0'	10 ⁰ 0,0'
	mg	mg	mg	mg	mg
Ohne Vorbelichtung					
$J_B(\text{Mittel})$	0,000	0,385	0,927	1,750	3,222
J_R	0,000	0,381	0,927	1,751	3,223
$R - B$	0,000	-0,004	0,000	+0,001	+0,001
Mit Vorbelichtung					
$J_B(\text{Mittel})$	0,000	0,375	0,914	1,736	3,203
J_R	0,000	0,381	0,927	1,751	3,223
$R - B$	0,000	+0,006	+0,013	+0,015	+0,020

Dieses Ergebnis ist im höchsten Grade bemerkenswert. Wenn auch aus dem ganzen Verhalten der Zelle hervorgeht, daß der eigentliche Photoeffekt proportional der Intensität verläuft, so zeigen trotzdem die Mittelwerte der vier Reihen zum Teil noch systematische Abweichungen von der strengen Proportionalität.

Während die unermüdete Zelle bei Beginn mit den kleinsten Intensitäten einen deutlich ausgeprägten negativen Gang in den $R-B$ besitzt, ist nach gehöriger Vorermüdung und bei der gleichen Reihenfolge der Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit Proportionalität zwischen Lichtmenge und Photostrom vorhanden. Bei umgekehrter Reihenfolge der Intensitäten ist es aber umgekehrt: Dann zeigt die nicht ermüdete Zelle be-

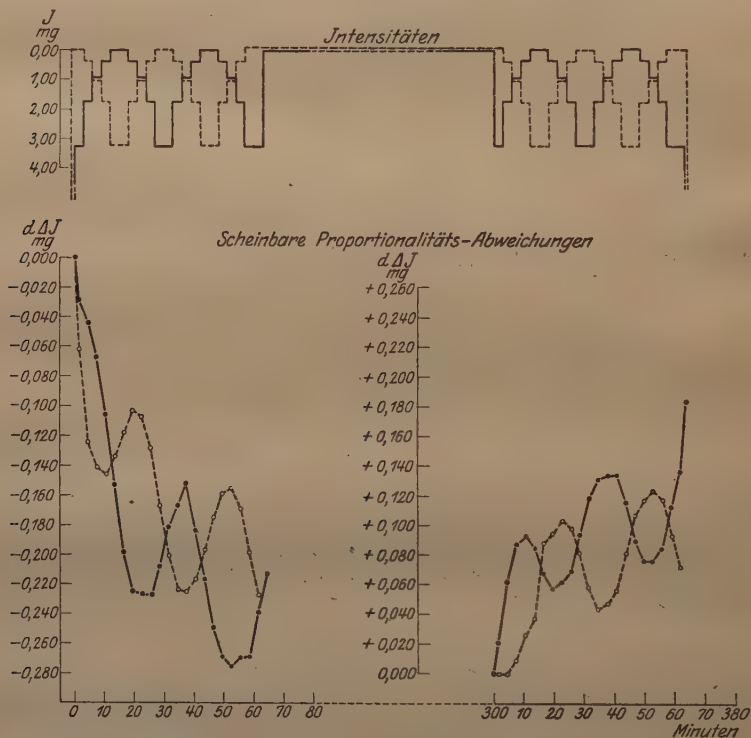


Fig. 8. Kochsche Zelle Nr. 2. Proportionalitätsabweichungen.

friedigenden Anschluß an die Proportionalität, während die vorermüdete Zelle deutlich einen Gang positiver Abweichungen von der Proportionalität erkennen läßt.

Wir sehen, wie vorsichtig man in der Deutung der Ergebnisse photoelektrischer Helligkeitsmessungen sein muß; gar manche der jetzt als reell betrachteten Helligkeitsschwankungen dürften lediglich instrumenteller Natur sein.

Es fragt sich, ob sich ein Beobachtungsverfahren angeben läßt, um den Einfluß der Ermüdungsvorgänge auf das photometrische Er-

gebnis zu vermeiden und aus der Messung der Photoströme einwandfreie Intensitätsverhältnisse zu erhalten.

Zwei Wege scheinen gangbar: Man arbeitet entweder stets mit möglichst ausgeruhter Zelle, läßt das Licht nur sekundenweise wirken und bietet nach jeder Belichtung der Zelle genügende Zeit zur Erholung (ähnlich wie Dorno, l. c.)

Oder man schlägt den umgekehrten Weg ein, indem man die Zelle in geeigneter Weise vorermüdet, vermeidet nach Möglichkeit Dunkelpausen und läßt nach jeder Messung am besten die Intensität der Vorermüdungslichtquelle wieder einige Zeit auf die Zelle wirken, um etwa eingetretene Empfindlichkeitsänderungen auszugleichen (ähnlich wie Guthnick und Prager, l. c.).

Die Wirkung dieser beiden Methoden zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14. Kochsche Zelle Nr. 2. Spannung: 256,0 Volt.

Zeit	Nicolstellung	Kompens.-Sp. Volt	J_B mg	J_R mg	$R - B$ mg
Ohne Vorbelichtung.					
0m 0s	10° 0,0'	0,076	3,223	3,223	0,000
5 0	20 0,0	0,294	1,754	1,751	- 0,003
10 0	30 0,0	0,635	0,918	0,927	+ 0,009
15 0	40 0,0	1,051	0,371	0,381	+ 0,010
20 0	50 0,0	1,498	- 0,014	0,000	+ 0,014
25 0	50 0,0	1,498	- 0,014	0,000	+ 0,014
30 0	40 0,0	1,049	0,373	0,381	+ 0,008
35 0	30 0,0	0,626	0,933	0,927	- 0,006
40 0	20 0,0	0,289	1,773	1,751	- 0,022
45 0	10 0,0	0,073	3,267	3,223	- 0,044
Mit Vorbelichtung.					
0 0	10 0,0	0,056	3,223	3,223	0,000
5 0	20 0,0	0,215	1,762	1,751	- 0,011
10 0	30 0,0	0,467	0,920	0,927	+ 0,007
15 0	40 0,0	0,775	0,370	0,381	+ 0,011
20 0	50 0,0	1,107	- 0,017	0,000	+ 0,017
25 0	50 0,0	1,107	- 0,017	0,000	+ 0,017
30 0	40 0,0	0,774	0,372	0,381	+ 0,009
35 0	30 0,0	0,464	0,927	0,927	0,000
40 0	20 0,0	0,213	1,773	1,751	- 0,022
45 0	10 0,0	0,055	3,243	3,223	- 0,020

Die erste Reihe wurde mit ausgeruhter Zelle aufgenommen; nach jeder Messung, deren Dauer nur wenige Sekunden erforderte, da die Kompensationsspannung näherungsweise vorausberechnet und eingestellt werden konnte, blieb die Zelle je 5 Minuten zur Erholung in völliger Dunkelheit.

Vor Beginn der zweiten Reihe wurde die Zelle bei Nicolstellung $50^{\circ}0,0'$ (größte der zu messenden Intensitäten) vorermüdet, bis Konstanz der Empfindlichkeit erreicht war; nach jeder wieder nur wenige Sekunden dauernden Messung wurde die Zelle von neuem je 5 Minuten lang der Einwirkung des Lichtes bei Nicolstellung $50^{\circ}0,0'$ ausgesetzt.

Die Anordnung ist die gleiche wie in den vorangehenden Tabellen.

In beiden Fällen sind die Abweichungen von der Proportionalität ($R - B$) zwar erheblich kleiner, als wenn die Messungen ohne Schonzeit direkt aufeinander folgen, aber verschwunden sind sie keineswegs; auch hier sind die Einflüsse von Ermüdung und Erholung noch deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist die Übereinstimmung im Gange der Abweichungen für beide Reihen. Stellt man nicht die allerhöchsten Anforderungen an die Meßgenauigkeit und beschränkt man sich auf die Messung relativ kleiner Intensitätsverhältnisse, so werden beide Methoden brauchbare Resultate liefern.

Fassen wir die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammen, so werden wir zu dem Schluß geführt, daß auch in den gasgefüllten Zellen und in der Nähe des Entladungspotentials **der reine Photoeffekt** streng proportional der einfallenden Lichtmenge ist, daß die Erscheinung aber verdeckt wird durch Ermüdungs- und Erholungsvorgänge, welche **scheinbare** Abweichungen von der Proportionalität vortäuschen.

Entsprechende Messungen mit den anderen Zellen lieferten ganz ähnliche Resultate, die Größe der übrigbleibenden Reste ist allerdings von Zelle zu Zelle verschieden; so zeigt die Rubidiumzelle Nr. 4525, welche einen sehr langsamen Erholungsanstieg besitzt, nach gehöriger Vorermüdung nur relativ geringe Abweichungen, während die Kaliumzelle Nr. 8 mit ihrem steilen Abfall und Anstieg der Kurven in jedem Falle große Differenzen gegen das Proportionalitätsgesetz aufweist. Zwischen diesen Extremen liegen die übrigen Zellen. Keine der bisher untersuchten Photozellen arbeitete unter den angegebenen Versuchsbedingungen streng proportional, sobald Licht sehr verschiedener Intensität auf die Zelle einwirkte.

Auch in vielen älteren Beobachtungsreihen anderer Autoren läßt sich die Erscheinung nachweisen, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. In der bereits wiederholt zitierten Arbeit von Elster und Geitel über „die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom an Alkalimetallzellen“ sind in Tabelle IV „additive Messungen an schwächsten Lichtquellen“ zusammengestellt. Zwei künstliche Sterne werden erst einzeln und dann gemeinsam gemessen; bei strenger Proportionalität muß die Summe der Photostrome für die einzelnen

Messungen gleich dem Photoeffekt der beiden gemeinsam gemessenen Lichtquellen sein. Zur Verwendung kam je eine argongefüllte Na- und Ka-Zelle. Es sei erlaubt, die kleine Tabelle hier im Auszug wiederzugeben:

Tabelle IV.

Art der Zelle	Art des wirksamen Lichtes	Belastung der Zelle in Volt	L_1 in 10^{-13} Amp.	L_2 in 10^{-13} Amp.	$L_1 + L_2$ beob.	$L_1 + L_2$ ber.	Differenz
Natrium	mit Blaufilter	100	10,3	27,5	37,1	37,8	0,7
	ohne " "	100	15,2	42,3	57,2	57,5	0,3
	mit " "	180	13,0	43,0	55,0	56,0	1,0
Kalium	ohne " "	100	14,1	43,5	57,8	57,6	0,2
	mit " "	180	15,1	44,5	58,8	59,6	0,8
	ohne " "	200	17,9	61,2	78,2	79,1	0,9

Elster und Geitel glauben aus diesen Messungen auf das Bestehen von Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom schließen zu dürfen.

In der Tat sind die Abweichungen sehr gering und erreichen im Maximum noch nicht 2 Proz., d. h. sie werden etwa von der Größenordnung der zufälligen Messungsfehler bei der erreichten Meßgenauigkeit sein. Sieht man aber genauer zu, so findet man zunächst, daß — mit einer einzigen Ausnahme für die Kaliumzelle bei einer Spannung von mehr als 100 Volt unter dem Entladungspotential — die Differenzen alle das gleiche Vorzeichen besitzen in dem Sinne, daß die Summe der Einzelmessungen stets größer ist, als der gemeinsame Photoeffekt; und weiter bemerkt man, daß für beide Zellen die Größe der Differenz mit Annäherung an das Entladungspotential wächst¹⁾.

Das kann kein Zufall sein. Die Zellen verhalten sich vielmehr genau so, als ob bei den größeren Intensitäten Ermüdung eingetreten wäre, eine Tatsache, an der nach den hier vorliegenden Untersuchungen wohl kaum gezweifelt werden darf.

V.

Bereits in der früheren Arbeit von Herrn Meyer und mir²⁾ wurde festgestellt, daß es uns nicht geglückt ist, unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen die von anderer Seite gefundene

¹⁾ Die gleiche Erscheinung aber bei größeren Intensitäten zeigen Messungen von H. Dember, Ber. d. kgl. sächs. Akad. d. Wiss., I. c.

²⁾ Meyer u. Rosenberg, I. c.

Proportionalität der Photozellen zu erhalten. Wir gingen daher von dem Prinzip ab, aus der Größe der gemessenen Photoströme Intensitätsverhältnisse zu berechnen, und verwandten — wie bereits erwähnt — die Photozelle nur noch als Nullinstrument.

Grund für diese Maßregel war die uns immer wieder entgegen-tretende „Nichtproportionalität der Photozellen“, Voraussetzung für die Anwendbarkeit unserer Methode, daß unter sonst gleichen Umständen „gleiche Intensitäten auch gleiche Photoströme erzeugen“.

Beide Anschauungen sind heute zu modifizieren.

Aus meinen jetzigen Messungen geht mit Sicherheit hervor, daß der eigentliche Photoeffekt innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit (bis auf etwa $\frac{1}{10}$ Prom.) auch für die edelgasgefüllten Alkalizellen streng proportional der auffallenden Lichtmenge verläuft, und daß die festgestellten Abweichungen nur „scheinbare“ sind, erzeugt durch die dem Photoeffekt wesensfremden Ermüdungsstörungen. (Für das praktische Arbeiten mit den Photozellen ist diese Unterscheidung allerdings ohne Belang.)

Auch die zweite Annahme bedarf einer Korrektur. Konstanz der Empfindlichkeit unter sonst gleichen Versuchsbedingungen (unverändertes Feld und unveränderte Intensität) ist nur dann vorhanden, wenn die beschleunigende Spannung lange genug an der Zelle liegt, und wenn durch genügende Vorbelichtung Gleichgewicht im Gasaustausch der Zelle erreicht ist.

Darauf hat das Beobachtungsverfahren Rücksicht zu nehmen.

Die von uns früher angegebene Methode, die Zelle nur bei konstanter Intensität als Nullinstrument zu benutzen, scheint mir auch nach den neuen Erfahrungen für die Messung größerer Helligkeitsunterschiede in der Nähe des Entladungspotentials die einzig einwandfreie zu sein. Hinzu kommen eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln, um den Einfluß der Ermüdungsvorgänge auf das photometrische Ergebnis zu vermeiden.

Diese Vorsichtsmaßregeln bestehen in Vorermüdung der Zelle durch eine Lichtquelle von der gleichen Intensität, wie die „Messungshelligkeit“ der zu beobachtenden Objekte, bis Konstanz der Empfindlichkeit erreicht ist, und in Vermeidung von Dunkelpausen selbst kürzerer Dauer, indem beim Übergang von einem Objekt auf ein anderes die Vorbelichtung automatisch wieder eingeschaltet wird¹⁾.

Sind die erforderlichen Nebenapparate vorhanden, um die zur Vorbelichtung dienende (künstliche) Lichtquelle innerhalb eines Pro-

¹⁾ Ebenfalls von Guthnick und Prager, l. c., vorgeschlagen.

mille konstant zu halten, so wird die wiederholte „Messung“ dieser Intensität als „Vergleichslichtquelle“ gute Dienste leisten, insofern sie Empfindlichkeitsänderungen der Zelle und Durchsichtigkeitsschwankungen der Atmosphäre bzw. Helligkeitsänderungen der Sterne einwandfrei zu trennen gestattet.

In dieser Weise benutzt, stellt die Photozelle einen photometrischen Apparat von bisher nicht erreichter Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit dar. Was unter günstigen Umständen (Laboratoriumsmessungen!) in dieser Beziehung zu erreichen ist, sollen die folgenden Messungsreihen dartun.

Tabelle 15. Rubidiumzelle G und T, Nr. 4525.

Nr.	Nicolstellung ohne Blendglas	Nr.	Nicolstellung mit Blendglas	J	J	Differenz	v
				ohne Blendglas mg	mit Blendglas mg		

18. Juni 1921. Spannung: 132,0 Volt.

1	30° 0'	2	41° 7'	3,793	4,388	0,595	— 10
3	30 2	4	41 11	,796	,391	,595	— 10
5	30 4	6	41 12	,794	,392	,598	+ 20
7	30 1	8	41 14	,798	,393	,595	— 10
9	30 4	10	41 14	,798	,393	,595	— 10
11	30 2	12	41 13	,796	,393	,597	+ 10
13	30 3	14	41 15	,797	,394	,597	+ 10
15	30 3	16	41 14	,797	,393	,596	0
17	30 3	18	41 15	,797	,394	,597	+ 10
19	30 5	20	41 16	,799	,395	,596	0
21	30 5	22	41 13	,799	,393	,594	— 20
23	30 4	24	41 15	,798	,394	,596	0
25	30 5	26	41 17	,799	,396	,597	+ 10
27	30 6	28	41 16	,800	,395	,595	— 10
29	30 5	30	41 17	,799	,396	,597	+ 10

Mittelwert: 0,5960 ± 0,0003

19. Juni 1921. Spannung: 132,0 Volt.

1	35° 37'	2	50° 0'	4,125	4,720	0,595	— 12
3	35 38	4	50 2	,126	,721	,595	— 12
5	35 36	6	49 59	,124	,719	,595	— 12
7	35 33	8	49 58	,121	,719	,598	+ 18
9	35 35	10	50 0	,123	,720	,597	+ 8
11	35 35	12	49 59	,123	,719	,596	— 2
13	35 33	14	49 57	,121	,718	,597	+ 8
15	35 33	16	49 55	,121	,717	,596	— 2
17	35 33	18	49 54	,121	,717	,596	— 2
19	35 32	20	49 54	,120	,717	,597	+ 8
21	35 31	22	49 52	,119	,716	,597	+ 8
23	35 32	24	49 52	,120	,716	,596	— 2
25	35 30	26	49 51	,118	,715	,597	+ 8
27	35 31	28	49 48	,119	,714	,595	— 12
29	35 32	30	49 52	,120	,716	,596	— 2

Mittelwert: 0,5962 ± 0,0002

Tabelle 15. (Fortsetzung.)

Nr.	Nicolstellung ohne Blendglas	Nr.	Nicolstellung mit Blendglas	J ohne Blendglas mg	J mit Blendglas mg	Differenz mg	v
20. Juni 1921. Spannung: 130,0 Volt.							
1	20° 0'	2	26° 47'	2,969	3,568	0,598	+ 17
3	20 1	4	26 46	,970	,566	,596	— 3
5	20 3	6	26 49	,974	,570	,596	— 3
7	20 3	8	26 49	,974	,570	,596	— 3
9	20 2	10	26 50	,972	,571	,599	+ 27
11	20 4	12	26 48	,976	,569	,593	— 33
13	20 4	14	26 51	,976	,573	,597	+ 7
15	20 6	16	26 51	,979	,573	,594	— 23
17	20 5	18	26 53	,977	,575	,598	+ 17
19	20 5	20	26 53	,977	,575	,598	+ 17
21	20 6	22	26 52	,979	,574	,595	— 13
23	20 6	24	26 51	,979	,573	,594	— 23
25	20 5	26	26 52	,977	,574	,597	+ 7
27	20 6	28	26 54	,979	,576	,597	+ 7
29	20 6	30	26 53	,979	,575	,596	— 3

Mittelwert: $0,5963 \pm 0,0004$

21. Juni 1921. Spannung: 134,0 Volt.

1	30° 0'	2	41° 10'	3,793	4,391	0,598	+ 18
3	30 3	4	41 13	,797	,393	,596	— 2
5	30 2	6	41 13	,795	,393	,598	+ 18
7	30 3	8	41 13	,797	,393	,596	— 2
9	30 3	10	41 15	,797	,394	,597	+ 8
11	30 4	12	41 14	,798	,393	,595	— 12
13	30 3	14	41 13	,797	,393	,596	— 2
15	30 4	16	41 15	,798	,394	,596	— 2
17	30 4	18	41 14	,798	,393	,595	— 12
19	30 6	20	41 17	,800	,396	,596	— 2
21	30 4	22	41 16	,798	,395	,597	+ 8
23	30 5	24	41 16	,799	,395	,596	— 2
25	30 6	26	41 17	,800	,396	,596	— 2
27	30 6	28	41 16	,800	,395	,595	— 12
29	30 7	30	41 19	,801	,397	,596	— 2

Mittelwert: $0,5962 \pm 0,0002$

Als Prüfobjekt diente die Absorption eines Blendglases. Die Lampe wurde eingeschaltet und einreguliert, die Nicols auf eine beliebige Ausgangsstellung (Intensität) eingestellt und die Zelle beleuchtet; nach erreichter Voremüdung wurde der Photoeffekt kompensiert. Bei nun folgendem abwechselnden Ein- und Ausschalten des Absorptionsglases wurden die Ausschläge des Elektrometers jedesmal durch Drehung der Nicols auf den Nullpunkt zurückgebracht, ohne daß an der Kompensation etwas geändert werden durfte. Die Ablesungen am Intensitätskreis der Nicols geben das Maß für den Absorptionskoeffizienten des Blend-

glases. Die Messungen wurden an vier verschiedenen Tagen bei verschiedenen Ausgangsstellungen des Nicols (Intensitäten) und verschiedener Belastung der Zelle (Spannungen) wiederholt; die Dauer einer einzelnen Messung betrug 2 Minuten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Die Nicolstellungen wurden nach einer von Herrn Guthnick berechneten Tafel in Größenklassen umgesetzt; Nullpunkt der Skala ist das Azimut $5^{\circ}0,0'$. Die Abweichungen der Einzelergebnisse für die Absorption (Differenz) von ihrem Mittelwert sind in Einheiten der vierten Dezimale ausgedrückt. Die Tabelle enthält die laufende Nummer (Reihenfolge) der Messungen, Nicolablesungen „mit“ und „ohne“ Blendglas, die Intensitäten in Größenklassen, ihre Differenz (gesuchte Absorption) und deren Abweichungen vom Mittelwert (v).

Die mittleren Fehler einer einzelnen Differenz betragen an den vier Tagen: $\pm 0,0011$, $0,0009$, $0,0017$ und $0,0009$ mg, sind also von der Größenordnung der Tausendstel-Größenklasse. Wären die Einzelmessungen auf die Zehntausendstel- anstatt auf die Tausendstel-Größenklasse berechnet worden, so würden die mittleren Fehler noch etwas herabgedrückt werden.

Die Mittelwerte aus den vier Tagen ergeben für die gesuchte Absorption des Blendglases:

Datum	Absorption
18. Juni 1921	0,5960 mg
19. „ 1921	0,5962 „
20. „ 1921	0,5963 „
21. „ 1921	0,5962 „
Generalmittel	0,59618 „ $\pm 0,00006$ mg

Die Übereinstimmung der vier Tageswerte bis an die äußersten Grenzen der Meßgenauigkeit trotz der verschiedenen Größe der absoluten Intensität und der Feldstärke zeigt die hohe Meßgenauigkeit der Photozellen und die Zuverlässigkeit der Methode. Die Genauigkeit ist allerdings nicht für alle Intensitäten die gleiche. Denn da die Zelle Intensitätsunterschiede empfindet, nicht wie unser Auge Intensitätsverhältnisse, so wächst der mittlere Fehler eines Intensitätsverhältnisses mit abnehmender absoluter Helligkeit.

Noch ein zweites Beispiel möge hier Platz finden, welches gleichzeitig zeigen soll, mit welcher Genauigkeit sich die Intensität der Lampe durch Messung des Spannungsabfalles mit einem Präzisionsvoltmeter kontrollieren bzw. reproduzieren läßt.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Regulierwiderstände wurde die Lampenbelastung nacheinander auf die Teilstriche 2,300, 2,320,

2,340 ... 2,400, 2,400, 2,380 ... 2,300 Volt an der Skale des Voltmeters einreguliert und die Intensitätsänderungen der Lampe in der gleichen Weise wie oben durch Nicoldrehung mit der Photozelle gemessen. Im ganzen wurden fünf derartige Reihen aufgenommen.

Das Präzisionsvoltmeter von Siemens und Halske besitzt eine Empfindlichkeit von 0,02 Volt pro Skalenteil; durch wiederholte Vergleichung dieses Instrumentes mit dem Kompensationsapparat hatte sich die Einstellsicherheit des Voltmeters bei Einstellung auf volle Teilstriche und Ablesung mit Hilfe einer schwachen Leselupe zu $\pm 0,32$ Millivolt für die einzelne Einstellung ergeben.

Die Angaben des Instrumentes für die Differenzen der benutzten Teilstriche wurden ebenfalls durch Vergleichung mit dem Kompensationsapparat kontrolliert. Das Mittel aus je 10 Einstellungen lieferte die folgenden Werte:

Teilstrich	Potentialdifferenz
2,300 bis 2,320	= 0,0214 Volt
,320 " ,340	= ,0200 "
,340 " ,360	= ,0199 "
,360 " ,380	= ,0201 "
,380 " ,400	= ,0199 "

Die Einzelmessungen der Intensitätsänderungen der Lampe bei den verschiedenen Belastungen sind in der folgenden Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16. Rubidiumzelle G. u. T. Nr. 4525. Spannung: 132,2 Volt.

Belastung	Nicolablesungen				
2,300	52° 47'	52° 44'	52° 51'	52° 53'	52° 47'
,320	51 15	51 17	51 20	51 19	51 18
,340	49 51	49 55	50 0	50 1	49 59
,360	48 39	48 45	48 48	48 47	48 49
,380	47 34	47 40	47 37	47 36	47 38
,400	46 25	46 31	46 30	46 32	46 32
,400	46 27	46 31	46 31	46 32	46 32
,380	47 43	47 38	47 40	47 38	47 41
,360	48 51	48 47	48 47	48 52	48 50
,340	50 3	50 4	50 1	50 5	50 2
,320	51 23	51 23	51 25	51 27	51 24
,300	52 45	52 54	52 53	52 48	52 51

Setzen wir die Nicolablesungen wieder mit Hilfe der Guthnick-schen Tafel in astronomische Größenklassen um und ordnen sie nach der Belastung der Lampe, so ergeben sich die in Tabelle 17 zusammengestellten Werte. (Die Abweichungen der Einzelwerte von ihrem Mittel sind in Einheiten der dritten Dezimale angegeben.)

2,300	2,320	2,340	2,360	2,380	2,400
mg	mg	mg	mg	mg	mg
4,804 - 1	4,759 - 3	4,715 - 5	4,676 - 5	4,639 - 3	4,598 - 4
,803 - 2	,763 + 2	,721 + 1	,683 + 2	,644 + 2	,600 - 2
,803 - 2	,760 - 1	,717 - 3	,679 - 2	,643 + 1	,602 0
,807 + 2	,763 + 1	,722 + 2	,680 - 1	,641 - 1	,602 0
,806 + 1	,761 - 1	,720 0	,681 0	,641 - 1	,601 - 1
,807 + 2	,764 + 2	,720 0	,680 - 1	,643 + 1	,602 0
,807 + 2	,761 - 1	,720 0	,680 - 1	,640 - 2	,603 + 1
,805 0	,765 + 3	,722 + 2	,683 + 2	,641 - 1	,603 + 1
,804 - 1	,760 - 2	,719 - 1	,681 0	,641 - 1	,603 + 1
,806 + 1	,763 + 1	,721 + 1	,682 + 1	,643 + 1	,603 + 1
Mittelwerte					
4,8052 \pm 05	4,7619 \pm 07	4,7197 \pm 07	4,6805 \pm 07	4,6416 \pm 05	4,6017 \pm 05
Diff. 0,0433	0,0422	0,0392	0,0389	0,0399 mg	

Die sich aus den Differenzen der Mittelwerte ergebenden Helligkeitsänderungen der Lampe bedürfen aber noch einer kleinen Korrektur, da die Skalenangaben des Voltmeters nicht in aller Schärfe den Spannungsunterschieden entsprechen. Reduzieren wir mit Hilfe der am Kompensationsapparat festgestellten Potentialdifferenzen die gefundenen Intensitätsverhältnisse sämtlich auf einen Spannungsunterschied von genau 0,0200 Volt, so ergeben sich die in dem folgenden kleinen Täfelchen zusammengestellten Werte:

Volt	Intensitätsverhältnis
	mg
2,3000 bis 2,3200	0,0405 + 3
,3200 " ,3400	,0422 + 20
,3400 " ,3600	,0394 - 8
,3600 " ,3800	,0387 - 15
,3800 " ,4000	,0401 - 1
Mittel:	0,0402 \pm 0,0006

Ein verbürgter Gang ist in den Differenzen nicht vorhanden, so daß Mittelbildung erlaubt ist; in den Abweichungen sind sowohl die Unsicherheit der photometrischen Messung, als auch der Lampeneinstellung enthalten. Da die Helligkeitsänderung der Lampe für eine Belastungsänderung von 0,0200 Volt im Mittel 0,0402 Größenklassen beträgt und die Einstellung des Voltmeters auf einen vollen Teilstrich mit einem mittleren Fehler von \pm 0,00032 Volt behaftet ist, so gelingt es, die Intensität der Lampe mit einer Unsicherheit von

\pm 0,00063 Größenklassen,

d. h. innerhalb eines Promille konstant zu halten, eine auch für die zurzeit sichersten photometrischen Messungen ausreichende Genauigkeit.

Zusammenfassung.

In der Nähe des Entladungspotentials werden in edelgasgefüllten Alkalizellen schnell verlaufende Ermüdungs- und Erholungsvorgänge nachgewiesen, die eine scheinbare Nichtproportionalität von Lichtstärke und Photostrom bewirken; ferner langsam verlaufende Empfindlichkeitsänderungen der Zellen, die ihrem Wesen nach ebenfalls als eine Art von Ermüdungserscheinungen angesehen werden müssen.

Der Grund der Ermüdung wird in einer Adsorption einer positiv geladenen Gasschicht am Alkalimetall gefunden; es bleibt unentschieden, ob Elektronenabsorption oder Verringerung des Feldes die eigentliche Ursache der Ermüdung darstellt. Der Vorgang scheint an das Auftreten kräftiger Stoßionisation gebunden zu sein.

Der reine Photoeffekt erweist sich streng proportional der eingestrahlten Lichtmenge.

Unter Berücksichtigung dieser Erscheinungen wird ein photometrisches Verfahren erprobt, welches Helligkeitsverhältnisse mit einer Genauigkeit von etwa ± 1 Promille für die Einzelmessung zu messen gestattet.

Die Hilfsmittel für die vorstehenden Untersuchungen konnten nur beschafft werden infolge namhafter Unterstützungen seitens der Preußischen Akademie der Wissenschaften und der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, für die ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Ferner bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Prof. Koch in Hamburg für die leihweise Überlassung einiger Photozellen, Herrn Prof. Magnus in Tübingen, der mir einen Wolffschen Kompensationsapparat für diese Arbeit zur Verfügung stellte, und Herrn Prof. Paschen für Hergabe eines Galvanometers.

Tübingen, Sternwarte Österberg, im Juli 1921.

Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit.

Von B. Gudden und R. Pohl in Göttingen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. August 1921.)

§ 1. In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß sich in der Erscheinung der lichtelektrischen Leitfähigkeit zwei Vorgänge in zeitlicher Folge überlagern:

1. Ein primärer lichtelektrischer Strom J_p , der zeitlos einsetzt, gesättigt werden kann und der Lichtenergie proportional ist,
2. ein sekundärer Strom J_s , der zeitlich ansteigt und elektrolytischer Natur ist.

Diese Trennung war uns deswegen besonders wichtig, weil wir von Anfang an die Auffassung festgehalten hatten, daß die Grundlage der ganzen Erscheinungen ein innerer, möglichenfalls selektiver, lichtelektrischer Effekt sei. Wir haben es bisher absichtlich vermieden, das Bild, das wir uns im einzelnen gemacht hatten, mitzuteilen, bevor wir genügend experimentelle Tatsachen zur Rechtfertigung dieses Bildes beibringen konnten. Wir glauben nunmehr in dieser Richtung gewisse Fortschritte erzielt zu haben, die wir in folgendem bringen.

§ 2. Es kann wohl nicht zweifelhaft sein, daß der Elementarprozeß darin besteht, daß das Licht eines der Ionen des Kristallgitters²⁾ auf eine höhere Energiestufe bringt, und daß sich daran eine Elektrizitätsbewegung in Richtung des äußeren Feldes anschließt. Jedoch ist nicht zu übersehen, ob es sich nur um die Verschiebung von Ladungen handelt und auf den Elektroden nur Ladungen influenziert werden, oder um Leitung, bei der wirklich Ladungen aus dem Kristall auf die Elektroden übertreten.

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 6, 248—256, 1921.

²⁾ Diese für Kristalle mit Eigenfärbung begründete Annahme (ZS. f. Phys. 5, 176, 1921) soll durchaus kein Widerspruch gegen Röntgens Auffassung sein, daß es sich bei Steinsalz usw. mit Fremdfärbung um den Photoeffekt an den kolloidalen (Na-?) Beimengungen handelt (Ann. d. Phys. (4) 64, 1, 1921), genau so, wie wir früher bei der lichtelektrischen Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren den Photoeffekt von Kupferbeimengungen angenommen hatten.

Handelt es sich um Leitung, so kann dieser Vorgang verschiedener Art sein:

1. Ein angehobenes Elektron läuft im Felde frei beweglich durch das Kristallgitter zur Anode. Kurz „freie Elektronen“.
2. Ein angehobenes Elektron fällt in Richtung des Feldes auf ein Nachbarion, dies gibt seinerseits ein Elektron an das in der Feldrichtung folgende Ion ab usw. bis zur Elektrode. Kurz: „Weiterreichen der Elektronen“.
3. Es schreitet eine Ionenverschiebung kettenförmig durch den Kristall fort: „Schub von Ionenketten“.

§ 3. Andere Möglichkeiten des Leitungsmechanismus, z. B. eine einfache Änderung des spezifischen Widerstandes, scheinen uns auf Grund der Tatsache auszuschließen, daß die Elektrizitätsbewegung, einmal ausgelöst, auch durch unbelichtete Kristallteile fortschreitet¹⁾. Dabei ist das Wesentliche, daß eine Bestrahlung eines Streifens der Breite b in Fig. 1, z. B. ein Drittel der ganzen Länge, nicht etwa nur eine Vergrößerung des Stromes auf das 1,5fache hervorruft, sondern auf ein Vielfaches, etwa das 100fache des Stromes, der ohne Belichtung den Kristall durchsetzt. Es kann sich folglich nicht um eine Reihenschaltung von Widerständen²⁾ handeln, von denen nur der bestrahlte verkleinert wird.

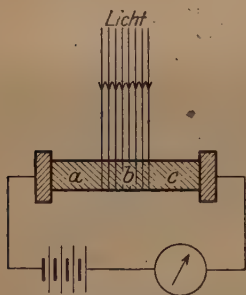


Fig. 1.

§ 4. Die aufgezählten Möglichkeiten, der Dipolbildung und der Leitung führen alle zu der Folgerung, daß an der Stelle der Lichtwirkung entweder eine Polarisierung oder eine Raumladung auftritt.

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, Anm. 1, 1920. W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4), **64**, 1, 167, 1921; auch in dieser Hinsicht verhält sich also die lichtelektrische Leitfähigkeit bei Fremdfärbung durch kolloidale Metalle ebenso wie die mit der Eigenfärbung der Kristalle verknüpfte.

²⁾ Eine solche hatte z. B. F. C. Brown (Phys. Rev. (2) **4**, 85, 1914) am Selen angenommen, als er die fragliche Erscheinung in geringem Maße beobachtete, ohne ihre Tragweite zu erkennen. — Hingegen hat Brown am Selen eine neue Tatsache entdeckt, die wir am ZnS nicht wahrgenommen haben, nämlich eine Herabsetzung des Widerstandes zwischen zwei Elektroden, wenn nicht ihr Zwischenraum, sondern eine beliebige Stelle des Kristalles außerhalb des Elektrodengebietes bestrahlt wird. Brown läßt es noch offen, ob es sich dabei um eine Diffusion des Lichtes oder um noch andere ungeklärte Vorgänge handelt. (Phys. Rev. (2) **5**, 404, 1915.)

Eine Polarisation ist im Falle der Dipolbildung und des bipolaren Ionenschubs zu erwarten, eine Raumladung bei einseitiger Abwanderung der Ladungen.

Derartige Erscheinungen werden in der Tat beobachtet¹⁾. Schaltet man das Feld nach der Bestrahlung ab und bestrahlt dann ohne Feld mit einer lichtelektrisch wirksamen Wellenlänge, so fließt ein entgegengesetzter lichtelektrischer Strom, der in kurzer Zeit abklingt, während Belichtung ohne Feld bei zuvor nicht erregtem Kristall ohne Wirkung bleibt. Die Größe der inneren Felder läßt sich bestimmen: man sucht dasjenige äußere Feld heraus, das dem inneren das Gleichgewicht hält. Ein solcher Versuch verläuft folgendermaßen: Erstens Belichtung bei 20 000 Volt/cm, Galvanometerausschlag nach rechts. Darauf das Feld auf 2000 Volt/cm erniedrigt und zum zweiten Male belichtet: Das Galvanometer schlägt nach links, aber bald wird der Ausschlag kleiner, geht auf Null und dann nach rechts. D. h. anfänglich überwiegt das innere Feld, aber der lichtelektrische Strom vermindert es ständig, weil er die von der ersten Belichtung herrührenden Felder ausgleicht, einen Augenblick sind beide Felder gleich und schließlich überwiegt das äußere Feld. Auf diese Weise haben wir bei ZnS im Längsfeld innere Felder von der bemerkenswerten Höhe von 4000 Volt/cm beobachtet.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die inneren Felder nicht zeitlich beständig sind, sie müssen durch Nachlieferung von Ladungen durch irgendwelche Leitungsvorgänge ausgeglichen werden. In der Tat beobachtet man in keinem Falle bei der zweiten Belichtung mit innerem Felde eine ebenso große Elektrizitätsmenge, wie bei der Belichtung im äußeren Felde. Meist sind es weniger als 50 Proz., und dieser Bruchteil sinkt, einmal mit der Belichtungsdauer und außerdem je länger die Zeit zwischen erster und zweiter Belichtung gewählt wird. Auch wirkt der Zug äußerer Felder zerstörend auf die inneren.

§ 5. Zur Entscheidung zwischen Polarisation und Raumladung erscheint es zunächst am einfachsten, die eine der beiden Elektroden nach der Belichtung vom Kristall abzuheben und sie auf das Vorhandensein „wahrer“ Elektrizität zu untersuchen. Doch haben wir die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse als nicht beweisend verworfen, weil wir keine Gewähr dafür hatten, daß nicht etwa die durch Polarisation influenzierte Ladung der beweglichen Elektrode in

¹⁾ Als Polarisation hat sie zuerst Röntgen (l. c.) für kolloidal gefärbtes Steinsalz beschrieben.

den Kristall hineinkriecht, bevor man sie nach der Belichtung abheben kann. Ähnliche Schwierigkeiten verboten die Benutzung eines Faradaykäfigs, und daher sind wir schließlich dazu übergegangen, durch Ausmessung der Feldverteilung im belichteten Kristall zwischen den beiden Möglichkeiten „Polarisation“ oder „Raumladung“ zu entscheiden.

Zur Ausführung dieser Versuche haben wir zunächst den Kristall auf seine Homogenität untersucht und uns davon überzeugt, daß im

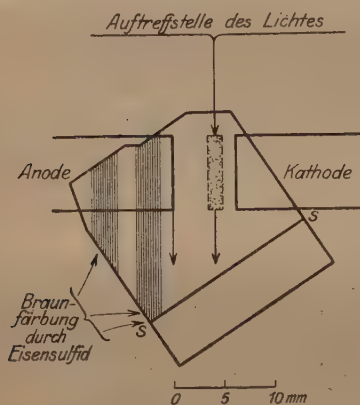


Fig. 2.

Dunkeln eine lineare Feldverteilung zwischen den Elektroden vorhanden ist. Der fast farblos-klare Kristall wurde nach Art der maßstabstreuen Fig. 2 für Querfeldbeobachtung zwischen aufgesetzten Sn-Elektroden eingeklemmt und dann senkrecht zum Strahlengang in die optische Anordnung der Fig. 3 eingesetzt. Auf diese Weise konnten 1×8 mm große Streifen parallel zu den Elektroden in verschiedenem Abstände von einer der Elektroden belichtet werden, und zwar mit scharfer Ab-

bildung, mit konstanter Energie der Wellenlänge $436 \mu\mu$ und ohne seitliche Diffusion des Lichtes, da die Oberfläche des Kristalles hochglanzpoliert war. Die angewandte Spannung von 2400 Volt (also nur Feldstärken von 3000 Volt/cm) war weit

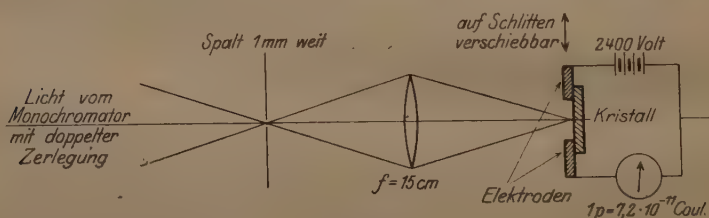


Fig. 3.

von der Sättigungsspannung entfernt, aber auch von der Spannung, bei der die Störung durch den Sekundärstrom I_s einsetzt. Die Messungen der Fig. 4 zeigen, daß die Belichtung eines 1×8 mm breiten Streifens unabhängig von seiner Lage in der Strombahn war. Damit ist gleichzeitig dreierlei bewiesen:

1. Die Homogenität des Kristallmaterials,
2. die Konstanz der Feldstärke zwischen den Elektroden,

3. was wir erst in § 7 benutzen werden: ein verlustloses Fortschreiten der ausgelösten Träger durch unbelichtete Kristallteile hindurch.

Nach Klärung dieser Vorfagen wurde die Feldverteilung im belichteten Kristall in der in Fig. 5 skizzierten Anordnung untersucht. In der Mitte hinter dem Kristall befand sich in 1 mm Abstand eine 1 mm breite Blechsonde parallel zu den Elektroden. Die Sonde war

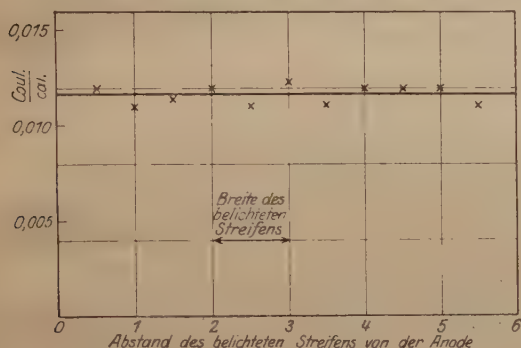


Fig. 4.

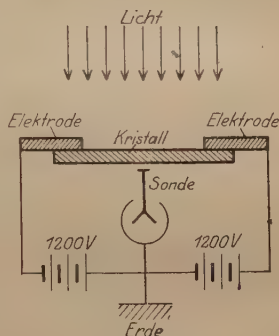


Fig. 5.

mit einem Zweifadenelektrometer verbunden. Die Spannungsbatterie war in der Mitte geerdet, so daß das Elektrometer beim Anlegen von + und - 1200 Volt an jede der beiden Elektroden keine merkliche Influenzladung erhielt.

Wurde nunmehr belichtet, so zeigten die Elektrometerfäden unabhängig von der Richtung des Feldes ausnahmslos eine positive Aufladung, d. h. die an sich im Dunkeln lineare Feldverteilung (Fig. 6a)

erhielt bei Belichtung eine Deformation wie Kurve b in Fig. 6, oder mit anderen Worten: es tritt durch Belichtung eine positive Raumladung des Kristalles auf, oder, um eine naheliegende Parallele zum Gasentladungsrohr zu benutzen, ein Verarmungsbereich an negativen Ladungen.

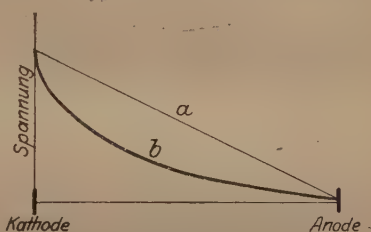


Fig. 6.

§ 6. Daß es sich bei der Ausbildung dieser Raumladung wirklich um die Abwanderung negativer Träger¹⁾ handelt, konnten wir noch auf ganz anderem Wege beweisen. Unser bestes Kristallstück enthielt, wie seine Skizze Fig. 2 zeigt, eine scharfe dunkelbraune

¹⁾ Ob allein, oder nur im Überschuß, lassen wir noch offen.

Trennungsfläche ss, die auf nachträgliches Eindringen einer eisen-sulfidreicheren Lösung in einen Spaltriß zurückzuführen ist. Wie zu erwarten, stellte sich diese Trennungsfläche als ein Hindernis für die Elektrizitätsbewegung dar, der Strom geht *cet. par.* um etwa 25 Proz. zurück, wenn sich die Trennungsfläche in der Strombahn befand ¹⁾, und nicht, wie sonst, bei allen Versuchen dieser Arbeit außerhalb.

Jedoch zeigt sich der Einfluß der Spaltfläche je nach ihrer Lage relativ zum belichteten Streifen und zu den Elektroden verschieden. Tabelle 1 gibt einige Zahlen. Aus diesen geht hervor, daß die

Tabelle 1. Stoßausschlag bei 1 Sek. langer Belichtung eines 1×8 mm großen Streifens.

Trennungsfläche außerhalb der Strombahn	Trennungsfläche außerhalb der Strombahn nach Vertauschung der Pole	Trennungsfläche zwischen Kathode Anode und belichtetem Streifen	
$10 \cdot 10^{-3}$ Coul./Cal.	$10 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

Trennungsfläche dann ein größeres Hindernis für die Elektrizitätsbewegung darstellt, wenn sie zwischen den belichteten Streifen und der Anode, d. h. also im Wege der negativen Träger liegt.

§ 7. Das hier an Hand experimenteller Unterlagen entworfene Bild des primären lichtelektrischen Stromes im Kristalle wird auf das beste durch Beobachtungen ergänzt, die wir kurz unter dem Namen des Additions Gesetzes zusammenfassen wollen.

Wenn die vom ballistischen Galvanometer gemessene Elektrizitätsmenge (Ausschaltung des sekundären Stromes, wie stets in dieser Arbeit, vorausgesetzt) wirklich nur die lichtelektrisch ausgelösten negativen Elektrizitätsträger mißt, die von der Auslösungsstelle verlustlos bis zur Anode wandern, so ergibt sich als naheliegende Folgerung, daß die bei der Belichtung der ganzen Strombahn gemessene Elektrizitätsmenge sich additiv aus den Elektrizitätsmengen zusammensetzt, die man bei Belichtung der einzelnen Streifenelemente beobachtet.

Um dies Additions Gesetz zu beweisen, muß man nur im Auge behalten, daß sich in den jeweils belichteten Streifen durch die Raumladungen eine Feldherabsetzung herausbildet, die die Ausbeute an negativen Trägern vermindert. Diese Verminderung der Trägerzahl ist um so größer, je weiter wir unterhalb der Sättigungsspannung arbeiten.

¹⁾ Und zwar im Unterschied gegen Fig. 2 jetzt parallel zu den Elektroden!

Die Raumladungen gleichen sich, wie am Schluß des Paragraphen 4 erwähnt, im Laufe der Zeit und unter dem Einfluß äußerer Felder aus, so daß wir in jedem Falle zu einem Gleichgewichtswert des inneren Feldes kommen. Die Herabsetzung des Feldes ist um so beträchtlicher, je größer der unbelichtete Bruchteil der Strombahn ist. Mit Hinsicht auf diese verschieden große Ausbildung der inneren Gegenfelder bei Belichtung verschieden großer Bruchteile der Strombahn ist selbstverständlich, daß man zunächst große Abweichungen vom Additions-gesetze findet. Man kann die Gültigkeit des Additions-gesetzes nur dann erwarten, wenn die einzelnen Streifenelemente unter gleichen Feldstärken beobachtet werden. Das ist nur bei unendlich kurzer Belichtungszeit der Fall, und daher muß man die Grenzwerte der lichtelektrischen Ströme für die Belichtungszeit Null extrapolieren. Fig. 7 gibt dazu geeignete Messungen bei Belichtungszeiten zwischen 0,3 und 2 Sekunden. Die Ordinaten zeigen die Zahl der Coulomb pro Calorie Lichtenergie und pro cm^2 bestrahlter Fläche: Man sieht, daß die Abweichungen der Ordinaten für verschiedene Streifenbreite in der Tat in der Grenze verschwinden, d. h. für unendlich kurze Belichtungszeiten bekommt man pro Calorie und pro cm^2 bestrahlter Fläche die gleiche Elektrizitätsmenge, ob man die Bestrahlung des ganzen Kristalles (oberste Kurve) oder nur eines Viertels der Strombahn (unterste Kurve) zugrunde legt.

Die Gültigkeit dieses als Grenzesetz beobachteten Additions-gesetzes scheint uns die lichtelektrische Auffassung des primären Stromes J_p besonders anschaulich zu erläutern.

§ 8. Wir können noch nicht entscheiden, ob die negativen Träger Elektronen oder Schwefelionen sind. Tubandt¹⁾ hat bisher an Sulfiden nur die Kationen beweglich gefunden, daher erscheint uns die

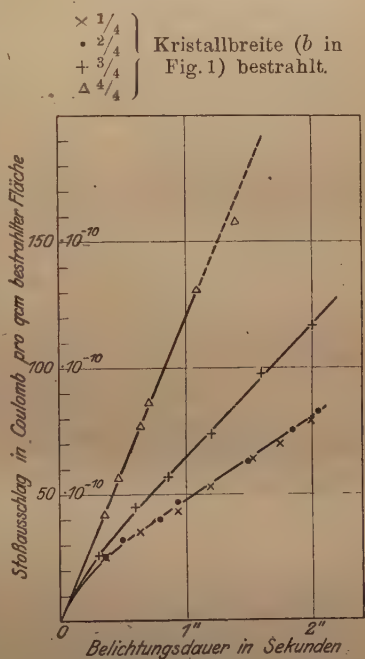


Fig. 7.

1) C. Tubandt, ZS. f. anorg. Chem. 117, 1, 1921.

Elektronenwanderung wahrscheinlicher. Wir neigen insbesondere der Auffassung des „Weiterreichens der Elektronen“ zu, ohne allerdings vorläufig dafür zwingende Gründe beibringen zu können. Bei beiden Bewegungsarten der Elektronen können an der Auslösungsstelle „Störungen“ oder „Umstellungen“ eintreten, die sekundär zur elektrolitischen Leitung, vielleicht als „Schub von Ionenketten“ führen.

Beim ZnS tritt eine mit der „Störung“ verbundene Modifikationsänderung (im weitesten Sinne, auch angeregte Moleküle umfassend) nicht hervor, da der sekundäre Strom I_s bei kleiner Energiedichte erst in Feldstärken oberhalb von 10 000 Volt/cm beobachtet wird und keine Änderung der optischen Absorption auf molekulare Änderungen schließen läßt. Letzteres geht daraus hervor, daß die den Sekundärstrom hervorrufenden Störungen in ZnS ohne äußeres Feld nur im Lichte derselben Wellenlängen beseitigt werden, die sie im Felde hervorbringen können.

Bei anderen Stoffen, z. B. Diamant, Wulfenit und Bleichromat scheinen neue Modifikationen mit anderer optischer Absorption vorzuliegen, da nach der Erregung vorher unwirksame Wellenlängen vorübergehend wirksam werden und die neue Modifikation wieder abbauen. Wir kommen auf diese Dinge in weiteren Arbeiten zurück.

Zusammenfassung.

1. Der Mechanismus des primären lichtelektrischen Stromes J_p bestrahlter Isolatoren besteht in einer Wanderung negativer Elektrizitätsträger (allein oder im Überschuß).

2. Infolgedessen treten am Ort der Belichtung positive Raumladungen auf, ähnlich wie in Entladungsrohren.

3. Belichtet man nur einzelne Teile der Strombahn, so daß die ausgelösten Elektrizitätsträger durch unbelichtete Kristallteile weiterwandern müssen, so erfolgt diese Wanderung ohne Verluste.

4. Als Folgerung daraus ergibt sich die Gültigkeit eines einfachen Additionsgesetzes, nach dem sich die bei Belichtung der ganzen Strombahn beobachtete Elektrizitätsmenge aus den Beiträgen einzelner, bestrahlter Streifenelemente berechnen läßt.

Für die Überlassung von Mitteln für diese Untersuchung haben wir den Kuratorien der Jagorstiftung und des Kaiser Wilhelm-Instituts in Berlin zu danken, und ferner Frau Alma Soelling in Rotterdam.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1921.

Über Seriengesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Jods.

Von **R. Mecke** in Bonn.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1921.)

Bestrahlt man Joddampf in hochevakuierten Gefäßen mit dem monochromatischen Licht einer Quecksilberlampe, so entsteht je nach den Versuchsbedingungen ein aus mehr oder weniger Linien bestehendes, typisches Fluoreszenzspektrum, das sogenannte Resonanzspektrum, welches insbesondere von Wood und seinen Mitarbeitern in einer ganzen Reihe von Arbeiten¹⁾ eingehend untersucht worden ist. Im Gegensatz jedoch zu dem gewöhnlichen, durch weißes Licht erregten Fluoreszenzspektrum und dem Absorptionsbandenspektrum, welche beide mit ihrem Linienreichtum von etwa 60000 Linien bei einer durchschnittlichen Liniendichte von 20 Linien pro Å.-E. einer genauen Ausmessung und Seriendarstellung kaum zugänglich sein dürften, besteht das Resonanzspektrum aus einzelnen Gruppen von etwa 8 bis 10 Linien, die im Abstände von rund 70 Å.-E. aufeinander folgen. Bei diesem verhältnismäßig einfachen Aufbau dürften die Resonanzspektren, welche außer beim Joddampf auch noch beim Natrium²⁾ festgestellt worden sind, sehr dazu geeignet sein, in den komplizierten Schwingungsmechanismus der Bandenspektren einiges Licht zu bringen. Während nun beim Natriumdampf ausführliche und genaue Messungen leider noch nicht vorliegen, ist es mir gelungen, auf Grund der genaueren Wellenlängenbestimmungen, die Wood in seiner letzten zusammenfassenden Arbeit³⁾ mitteilt, fast nahezu alle gemessenen Resonanzlinien in eine einzige Serienformel einzuordnen.

Als Anregungslinien kommen beim Jod nur die grüne und die beiden gelben Quecksilberlinien in Betracht, da die anderen Linien außerhalb des Absorptionsgebietes des Joddampfes fallen. Von diesen drei Resonanzspektren ist nun am genauesten das durch die grüne

¹⁾ R. W. Wood, *Phys. ZS.* **12**, 1204 ff., 1911; **14**, 177 ff., 1189, 1913; *Phil. Mag.* (6) **22**, 467, 1911; **24**, 673, 1912; **26**, 828, 1913. Ältere Arbeiten s. Kayser's *Handb. d. Spektr.* V.

²⁾ R. W. Wood, *Astrophys. Journ.* **18**, 94, 1903; **30**, 339, 1904; *Phys. ZS.* **9**, 450, 1904.

³⁾ R. W. Wood, *Researches in Physical Optics* II, 1919 (Adams Fund Publication).

Quecksilberlinie erregte Spektrum untersucht worden, so daß hier im ganzen sieben verschiedene Teilserien nachgewiesen werden konnten, nämlich eine (scheinbare) Triplettsérie und sechs schwächere Dublettsérien. Bereits bei der Benutzung einer Cooper-Hewitt-Lampe aus Glas tritt eine Reihe von Linienpaaren auf, welche durch ihren nahezu äquidistanten Abstand voneinander typischen Bandencharakter haben. Schon Wood fand für die eine Komponente die Serienformel

$$\nu = 18307,5 - 213,14m + 1,273 \frac{m(m-1)}{2}.$$

Hierbei ist die Laufzahl m so gewählt worden, daß für die nullte Ordnung ($m = 0$) die Serienlinie mit der anregenden Quecksilberlinie übereinstimmt. Die andere Komponente liegt dann in dem nahezu konstant bleibenden Abstände $\Delta\nu = 5,0$ nach kleineren Wellenzahlen (somit größeren Wellenlängen). Wood konnte dieses Linienpaar bis zur 27. Ordnung verfolgen, doch ergaben sich dann von der obigen Gleichung systematische Abweichungen, die er auch durch Hinzunahme von höheren Gliedern von m nicht zum Verschwinden zu bringen glaubte. Ich kann dieser Meinung aber nicht beipflichten, denn bereits die Erweiterung der Formel um ein Glied mit m^3 bringt diese Abweichung vollständig zum Verschwinden und stellt, wie Tab. 1 zeigt, die Serie innerhalb der Messungsfehler gut dar. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß nach Angaben von Wood die Wellenlängen der stärkeren Linien bis auf 0,02 Å-E., die der schwächeren nur auf 0,1 Å-E. genau sein dürften. Umgerechnet in Wellenzahlen bedeutet dies eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,1$ bis $\pm 0,5$. Die so mit m^3 erweiterte Formel dieser Serie, für die ich nur aus später sich ergebenden Zweckmäßigkeitsgründen die Abkürzung Fundamentalserie einführen will, lautet dann

$$\nu = 18307,5 - 213,667m + 0,592m^2 + 0,00207m^3.$$

Nimmt man aber an Stelle der Glaslampe eine Quarzquecksilberlampe und steigert die Wattbelastung, so treten neben dieser Fundamentalserie in jeder Liniengruppe noch schwächere Linien hinzu. Zunächst gesellt sich zu obigem Linienpaar noch eine kurzwelligere Komponente im Abstände $\Delta\nu = +3,8$ hinzu, so daß, wie bereits erwähnt, die Fundamentalserie aus einem Triplet mit den Komponentenabständen $+3,8$ und $-5,0$ besteht. Bei genauerer Untersuchung erweisen sich nun die meisten Tripletlinien auch noch als doppelt, und zwar hat die $+3,8$ -Komponente einen Begleiter im durchschnittlichen Abstände von $+0,6$, die Hauptkomponente einen solchen bei $-0,7$ und die $-5,0$ -Komponente bei $-1,0$.

Tabelle 1. Grundspektrum, durch grüne Quecksilberlinie erregt.

m	λ	$\frac{1}{\lambda}$ beob.	ber.	Differenz	m	λ	$\frac{1}{\lambda}$ beob.	ber.	Differenz
0	5462,23	18 307,5	07,5	0,0	15	6560,56	15 242,6	42,7	-0,1
1	5526,55	18 094,5	94,4	+ 0,1	16	6645,0	15 048,9	48,9	0,0
2	—	—	—	—	17	6731,12	14 856,4	56,5	-0,1
3	5658,71	17 671,9	71,9	0,0	18	6818,63	14 665,7	65,4	+ 0,3
4	5726,59	17 462,4	62,4	0,0	19	—	—	—	—
5	5795,79	17 253,9	54,2	-0,3	20	6998,96	14 287,8	87,6	+ 0,2
6	5866,14	17 046,9	47,2	-0,3	21	—	—	—	—
7	—	—	—	—	22	7186,23	13 915,5	15,4	+ 0,1
8	6010,66	16 637,1	37,2	-0,1	23	7282,39	13 731,8	31,6	+ 0,2
9	—	—	—	—	24	—	—	—	—
10	6160,63	16 232,1	32,1	0,0	25	7480,4	13 368,2	68,3	-0,1
11	6237,68	16 031,6	31,6	0,0	26	—	—	—	—
12	6216,16	15 832,4	32,3	+ 0,1	27	7685,7	13 011,0	10,9	+ 0,1
13	6396,08	15 634,6	34,4	+ 0,2	28	—	—	—	—
14	—	—	—	—					$\pm 0,15$

Zur Auffindung der anderen Serien habe ich mit Erfolg folgende graphische Methode angewandt, die in mancher Hinsicht Vorteile bot. Bildet man nämlich in jeder Liniengruppe die Frequenzdifferenzen mit der Fundamentallinie derselben Laufzahl m und trägt diese Differenzen, welche nun im Verhältnis zur Meßgenauigkeit keine sehr großen Werte mehr annehmen, als Funktion von m graphisch auf, so zeigt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß sämtliche Linien einer Serie mit sehr großer Annäherung auf einer Geraden liegen, mit anderen Worten also: es stimmen in sämtlichen Serien die Koeffizienten von m^2 und m^3 überein. Der Vorteil der Methode besteht nun vornehmlich darin, daß bei der linearen Beziehung die Konstanten dieser Serienformeln in bezug auf die Fundamentalserie recht genau sich bestimmen lassen, während eine jedesmalige Ausgleichung nach allen vier Konstanten bei der kleinen Anzahl der Linien und der geringeren Meßgenauigkeit hier nicht zweckmäßig erscheint.

Im ganzen ließen sich so noch sechs weitere, teilweise allerdings unvollständige Serien, die aus Dubletts bestehen, feststellen. Fig. 1 bringt die graphische Darstellung dieser Serien, und zwar Fig. 1a für die Hauptkomponente, die für $m = 0$ zur Anregungslinie hin konvergiert, und Fig. 1b für die Dublettkomponente, wo zwecks besserer Übersicht der ungefähre Dublettastand bereits abgezogen worden ist. Schließlich gibt Tab. 2 in schematischer Anordnung die Wellenzahlen aller so zugeordneten Linien wieder. Figur und Tabelle lassen bereits erkennen, daß die verschiedenen Dublettserien wieder in zwei Gruppen zusammengefaßt werden können, indem bei der

Tabelle 2.

m	0 $n = 0$ $n' = 0$	0,656 $n = 1$	1,338 $n = 2$	$\sim 1,95$ $n = 3$	0,75 $n' = 1$	1,50 $n' = 2$	$\sim 2,23$ $n' = 3$
0	11,4* 18 307,5* 02,5*	18,9 18 307,5 —	23,6 18 307,5 —	18 326,3 — —	— 18 307,5 94,8	— 18 307,5 —	— — 18 387,9
1	98,3* 18 094,5* 89,4*	06,4 18 094,7 —	111,5 18 095,5 —	18 114,9 — —	— — 18 083,0	— 18 095,6 —	— — 18 077,0
2	—	—	—	—	—	—	—
3	76,1* 17 671,9* 66,7	84,9 17 673,3 —	91,8 17 675,4 —	17 695,8 — —	— 17 674,2 61,7	— 17 676,1 —	— — 17 658,0
4	66,1* 17 462,4* 57,3*	76,3 17 4— —	83,7 17 466,8 —	— — —	— — —	— 17 468,1 —	— — —
5	57,8 17 253,9 48,8	68,1 17 256,6 —	75,7 17 259,9 —	17 281,1 — —	— 17 2— 45,2	— — —	— — —
6	50,5* 17 046,9 42,0*	62,5 17 051,0 —	70,0 17 054,3 —	— — —	— 17 0— 39,5	— 17 055,5 —	— — (17 039,5)
7	—	—	—	—	—	—	—
8	40,6* 16 637,1* 32,0*	53,1 16 641,1 —	62,8 16 647,1 —	16 670,4 — —	— 16 6— 31,0	— — —	— — —
9	—	—	—	—	—	—	—
10	36,0 16 232,1 27,2	49,4 16 238,2 —	60,5 16 244,8 —	— — —	— 16 240,3 —	— — —	— — —
11	35,6 16 081,6 26,8	— — —	— — —	— — —	— — —	— 16 047,7 —	— — (16 035,6)
12	— 15 832,4 27,4	51,4 15 8— —	63,6 15 847,9 —	15 874,5 — —	— — —	— — —	— — —
13	38,3 15 634,6 29,7	53,8 15 642,5 —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — 15 644,2
14	—	—	—	—	—	—	—
15	46,1 15 242,6 37,8	— — —	77,3 15 262,1 —	— — —	— — —	— — —	— — —
16	—	—	—	—	—	—	—
17	— 14 856,4 51,6	— — —	92,3 14 878,7 —	— — —	— — —	— — —	— — —

*) Die Linien bestehen aus engen Dubletts, vgl. S. 74.

einen Gruppe die Dublett Komponente stets nach größeren Wellenzahlen zu liegt, bei der anderen mit etwas größeren Dublett abständen jedoch nach kleineren Wellenzahlen. Dann verhalten sich aber ferner in jeder Gruppe die Neigungen der Geraden (Fig. 1) mit großer Annäherung wie $1:2:3$. Am ausgeprägtesten ist das der Fall in der ersten Gruppe mit den Werten 0,656, 1,333 und 1,96; weniger genau in der zweiten, wie überhaupt diese Seriengruppe schwach und deshalb auch sehr unvollständig und mit unzuverlässigeren Meßwerten behaftet ist. Der Koeffizient B des in m linearen Gliedes hat also die Form $B = b_0 - b_1 n$ ($n = 0, 1, 2, 3$), und das Auftreten eines Triplets

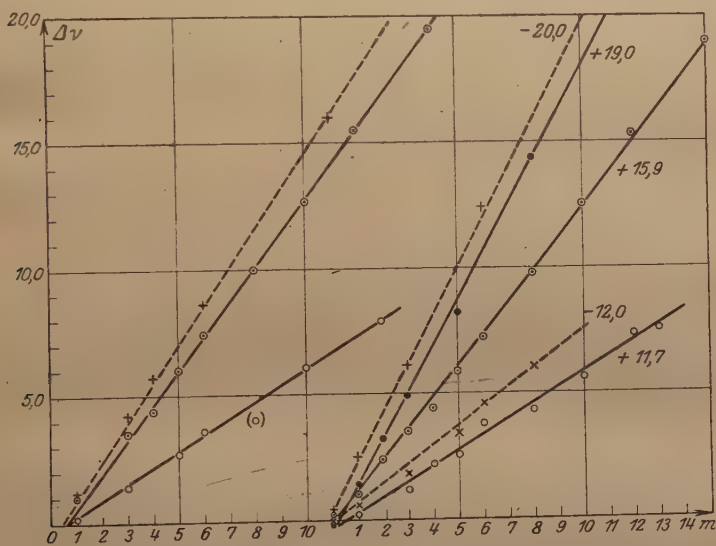


Fig. 1.

in der Fundamentalserie wird nun ohne weiteres klar. Es bedeutet offensichtlich nichts anderes als das Zusammenfallen der Hauptkomponenten beider Seriengruppen für $n = 0$, die Dublett Komponenten liegen dann rechts und links zur Hauptkomponente und täuschen so ein Triplet vor. Bezeichne ich nun obige Formel der Fundamentalserie mit $\nu_0 = F(m)$, so läßt sich folgendes Serienschema aufstellen:

1. Gruppe.

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= F(m) (+ 3,8) \dots \dots \dots n = 0 \\
 \nu_1 &= F(m) (+ 11,6) + 0,656 (m - 1/2) \dots \dots n = 1 \\
 \nu_2 &= F(m) (+ 16,0) + 1,333 (m - 1/2) \dots \dots n = 2 \\
 \nu_3 &= F(m) (+ 19,0) + 1,96 (m - 1/2) \dots \dots n = 3
 \end{aligned}$$

2. Gruppe.

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= F(m) (-5,0) \dots \dots \dots n' = 0 \\
 \nu_1 &= F(m) (-12,5) + 0,75 (m - 1/2) \dots \dots n' = 1 \\
 \nu_2 &= F(m) (-?) + 1,50 (m - 1/2) \dots \dots n' = 2 \\
 \nu_3 &= F(m) (-19,7) + 2,23 (m - 1/2) \dots \dots n' = 3
 \end{aligned}$$

Hierbei sind die in Klammern beigefügten Dublettabstände nur genähert angegeben, denn eine graphische Darstellung derselben (Fig. 2) zeigt, daß diese nicht genau konstant sind, sondern mit wachsender Laufzahl, anscheinend linear, abnehmen. Ganzzahlige Beziehungen zwischen den Dublettabständen lassen sich zwar vermuten, aber nicht mit Sicherheit nachweisen.

Erwähnt sei noch die merkwürdige Tatsache, daß neben einigen anderen Gruppen (9., 24. und 26.) stets die 7., 14., 21. und 28. Ordnung der Laufzahl im Resonanzspektrum fehlt. Die Analogie zur

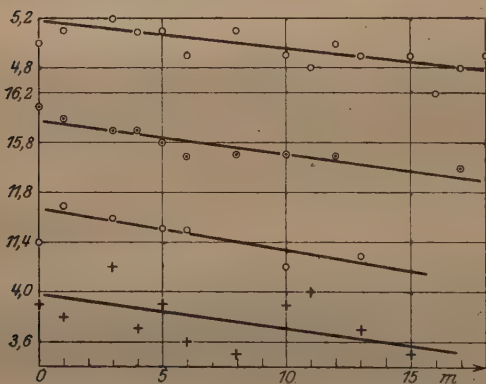


Fig. 2.

Siebenwertigkeit des Jods und seine Stellung in der siebenten Gruppe des periodischen Systems ist da nicht von der Hand zu weisen. Die zweite Ordnung ($m = 2$) enthält zwar Linien, doch passen sie nicht in die Formeln hinein; hier liegt offenbar eine sogenannte Störung vor. (Außerdem lassen sich noch 12 weitere Linien von den rund 150 von

Wood gemessenen Linien nicht in obiges Serienschema einordnen. Dies mag teilweise darauf beruhen, daß sie nicht zum eigentlichen Resonanzspektrum gehören, zum Teil auch darauf, daß sie Überreste weiterer Serien sind.)

Wenn nun auch leider die durch die beiden gelben Quecksilberlinien erregten Resonanzspektren wegen experimenteller Schwierigkeiten nur unvollkommen untersucht worden sind, so konnten doch immerhin bei der einen Linie (5771,2) noch Serien nachgewiesen werden. Es zeigt sich dabei, daß auch hier die Koeffizienten von m^2 und m^3 wieder dieselben bleiben, während das lineare Glied nur wenig von dem früheren abweicht und das konstante Glied natürlich durch die Anregungslinie bestimmt wird. Entsprechend der kleineren Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Be-

rechnung allerdings nicht so gut (Tab. 2), doch zeigen die Abweichungen keinen systematischen Gang. Der Dublett Abstand der stärksten Serie ist mit $-13,3$ hier etwas größer. Die Formel der Serie für die eine Komponente lautet (die Koeffizienten von m^2 und m^3 sind dabei aus der anderen Formel direkt übernommen worden):

$$\nu = 17327,4 - 212,82 m + 0,592 m^2 + 0,00207 m^3.$$

Von den übrigen Dublettserien konnten nur zwei mit einiger Sicherheit graphisch nachgewiesen werden (Fig. 3). Die Neigungen der Geraden mit $1,34 = 2 \cdot 0,67$ (Dublett Abstand $+10,0$) und $2,0 = 3 \cdot 0,67$ sind dieselben wie in Fig. 1, ein weiterer Beweis für den innigen Zusammenhang beider Resonanzspektren. Auch hier konnten, zumal bei dem lückenhaften Charakter dieses Spektrums, einige Linien nicht eingeordnet werden, während bei dem durch die andere gelbe Quecksilberlinie (5792,3) angeregten Spektrum die mitgeteilten Messungen so spärlich und ungenau sind, daß sie augenblicklich für eine Seriendarstellung nicht in Betracht kommen. Wesentliche Unterschiede scheinen aber auch dort nicht zu bestehen.

Auf das von McLennan im Ultraviolett (4600 bis 2100 Å.-E.), wo Jod bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich kein Absorptionsgebiet besitzt, entdeckte Resonanzspektrum, auch angeregt durch Quecksilberlinien, komme ich noch später bei der Theorie zurück. Es besteht aus Bandengruppen, deren nahezu konstanter Abstand aber bei der geringen Meßgenauigkeit (einige Å.-E.) zwischen 200,0 und 300,0 schwankt. Nach der Versuchsanordnung ist die Temperatur hier eine wesentlich höhere, so daß das zur Anregung notwendige Vorhandensein einer Absorption des Jods in diesem Bereich immerhin möglich ist.

Fügt man nun dem Joddampf ein Edelgas bei, so geht das einfache Resonanzspektrum¹⁾ allmählich in ein linienreiches Bandenspektrum von nach Rot abgeschatteten Banden über, welches mit dem

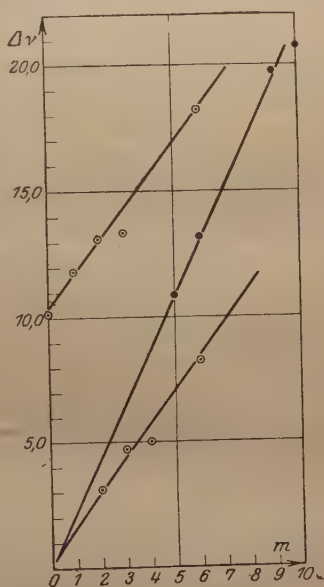


Fig. 3.

¹⁾ Es ist nur das der grünen Quecksilberlinie in dieser Beziehung untersucht worden.

gewöhnlichen durch weißes Licht angeregten Fluoreszenzspektrum identisch (?) sein soll. Die einfachen Resonanzlinien sollen dann stets in einem Bandenkopfe liegen (Wood und Okano haben dies bis zu $m = 22$ nachweisen können). Die Entfernung der Bandenköpfe ist hier jedoch eine andere, sie beträgt nämlich nur noch $\frac{2}{6}$ der Entfernung der Resonanzlinien, und es treten dadurch auch Banden zwischen den Resonanzlinien auf. Trotzdem muß das linienreiche Fluoreszenzspektrum des Jods sich auf jeden Fall durch eine analoge Formel, allerdings mit kleinerem linearen Gliede, darstellen lassen. Wesentlich hierbei ist nun aber die Zuordnung der einzelnen Linien zu Serien: Nicht die Linien einer Bande gehören zu einer Serie, sondern jede Bande liefert nur eine Linie (bei Dubletts deren zwei) zu einer Serienformel des obigen Typus. Die Banden sind somit nichts weiteres als Häufungsstellen von Linien, entstanden durch die Übereinanderlagerung einer ganzen Reihe solcher Teilserien. Dieses Zuordnungsprinzip, welches bei den Resonanzspektra¹⁾ durchweg auftritt, dürfte auch bei einer ganzen Reihe anderer Bandenspektra²⁾ das physikalisch Gegebene sein, sicherlich aber bei den kannelierten Spektra und Bandenspektra mit sogenannten Pseudokanten, die bekanntlich bei Anwendung stärkerer Dispersion vollständig verschwinden (vgl. H. Konen, Leuchten der Gase und Dämpfe; Kapitel über Bandenspektra).

Tabelle 3.

m	λ	$\frac{1}{\lambda}$ beob.	ber.	Differenz	m	λ	$\frac{1}{\lambda}$ beob.	ber.	Differenz
0	5771,2	17 327,4	27,4	0	6	6222,1	16 071,7	72,1	— 0,4
1	5842,5	17 115,9	15,2	+ 0,7	7	—	—	—	—
2	5915,8	16 903,9	04,1	— 0,2	8	—	—	—	—
3	5990,0	16 694,5	94,3	+ 0,2	9	6467,9	15 460,9	61,2	— 0,3
4	—	—	—	—	10	6553,0	15 260,2	60,2	0
5	6143,1	16 278,4	78,1	+ 0,2	11	—	—	—	—
$\pm 0,35$									

Bei der Vielseitigkeit der gefundenen Gesetzmäßigkeiten dürfte es nun schwierig sein, ein einigermaßen befriedigendes Molekülmodell zu finden. Sind wir doch heute noch auf ganz einfache Molekülmodelle beschränkt, und bereits diese führen auf transzendente, meistens elliptische Funktionen komplizierter Art. Außerdem tritt

¹⁾ Die durch eine ganze Reihe von Spektrallinien der verschiedensten Elemente angeregten Resonanzlinien des Natriums zeigen durchweg einen Abstand von rund $\Delta\nu = 150$ (Wood, l. c.).

²⁾ Z. B. bei den Bandenspektra von Schwefel, Selen, Tellur.

bei den Bandenspektra ein weiterer Umstand erschwerend hinzu: Die bei den Linienspektra übliche und so erfolgreich gewesene Darstellung der Frequenzen als Differenz zweier Energieterme, von denen der erste konstant gehalten wird, geht hier, scheinbar wenigstens, gänzlich verloren. Und doch dürfte gerade diese Termdarstellung für die Frage nach dem Entstehungsmechanismus der Resonanzspektra in Betracht kommen, als meines Erachtens es noch gar nicht einmal feststeht, ob diese Spektra durch Elektronenübergänge von einem Energieniveau zu einem anderen oder, wie bei den reinen (ultraroten) Rotationsspektren, durch einfache Änderung der Rotationsenergie zustande kommen. Nun mag zwar das Jodmolekül mit seiner hohen Ordnungszahl (53) und seiner Stellung im periodischen System zur Lösung dieser Frage nicht gerade sehr geeignet sein; daß wir es aber in der Hauptsache mit reinen Elektronenvorgängen zu tun haben, scheint mir doch aus folgenden Überlegungen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen: Bei dem typischen Bandencharakter der angeregten Linien (nahezu äquidistanter Abstand der Linien und großer Variationsbereich der Laufzahl m von 0 bis 27) kann ich nämlich nicht der Ansicht von Lenz¹⁾ beipflichten, nach der es sich bei obiger Formel im wesentlichen um eine anharmonische Kernschwingung des Moleküls mit der Näherungsformel $am + bm^2$, also um eine radiale Quantenzahl handelt. Nach den allgemeinen Erfahrungen bei Bandenspektra kann ja eine solche Quantenzahl im Gegensatz zur Rotationsquantenzahl nie erhebliche Werte annehmen. Da es sich später auch noch zeigen wird, daß außerdem m einem Auswahlprinzip unterliegt, so gehört die Laufzahl m sicherlich einem Rotationsterm an. Wollte man nun in Analogie zum „Hantelmodell“ die Rotation dem Molekül J_2 selbst zuschreiben, so müßte das so entstehende Trägheitsmoment den Hauptbestandteil des Koeffizienten von m ausmachen. Bei der Größe aber dieses linearen Gliedes ergäbe sich ein Trägheitsmoment der Größenordnung 10^{-41} und daraus ein Atomabstand von rund 10^{-10} cm, Werte also, die mit den bisherigen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen sind. Folgendes Molekülmodell jedoch dürfte, obwohl es nach früheren Untersuchungen etwas in Mißkredit gekommen ist, trotz alledem die Gesetzmäßigkeiten erklären und mit den Erfahrungen nicht im direkten Widerspruch stehen. Man gelangt nämlich zu plausiblen Trägheitsmomenten, wenn man dem Molekül auch senkrecht zu der Verbindungsachse seiner beiden Atome einen Drehimpuls in Gestalt von mehrfach besetzten

¹⁾ W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

Elektronenringen zuordnet, deren Rotationsenergie nur zum Teil der Coulombschen Anziehungskraft zugeschrieben werden braucht. Da nämlich die Elektronen nur im einfachsten Falle auf einem Kreise rotieren dürften, so werden sie im allgemeinen einen sogenannten Ellipsenverein¹⁾ bilden, indem die einzelnen Elektronen Ellipsen beschreiben, die symmetrisch um den Molekulkern angeordnet sind. Um ferner das Bandenspektrum als typisches Rotationsspektrum zu charakterisieren, kann neben dieser Ellipsenbewegung der Elektronen nun aber auch der Ellipsenverein als Ganzes betrachtet eine Eigenrotation um den Kern besitzen; als Vergleich zu diesem Modell diene etwa die Vorstellung der relativistischen Keplerellipse mit fortschreitender Präzession. Durch diese Bewegung entsteht jetzt ein um einen Mittelwert pulsierendes Trägheitsmoment, dessen Schwingung im allgemeinen anharmonisch sein dürfte. Ein solches Modell läßt sich aber in vollständiger Analogie zum Kernschwingungsspektrum²⁾ quantentheoretisch berechnen, hat aber vor demselben den Vorteil voraus, daß hier bestimmte Annahmen über die radiale Schwingung gemacht werden und die radiale Quantenzahl³⁾, wie bei den Linienspektren, zu einer Ellipsenbewegung in Beziehung gesetzt wird. Bedeuten nun

m und q Maße und Anzahl der Elektronen,

$J_0 = qm \cdot r^2$ mittleres Trägheitsmoment, somit

$\nu_1 = h/4\pi^2 J_0$ Eigenschwingung der Rotation,

ν_0 Eigenschwingung der radialen Oszillation,

$\Phi = \frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^2} + \frac{\gamma}{r^3} \dots$ potentielle Energie,

so lautet die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\frac{1}{q \cdot m} p_r^2 + \frac{1}{J} p_\varphi^2 + \Phi = 2W,$$

und nach Separation der Variablen⁴⁾ erhält man bei Berücksichtigung kleiner Schwingungen für die Energie die Näherungsformel

$$W = n\nu_0(1 - nx) + \frac{m^2}{2}\nu_1 - \frac{3}{2}nm^2(1+c)\frac{\nu_1^2}{\nu_0} - \frac{m^4}{2}\frac{\nu_1^3}{\nu_0^2}.$$

Hierin bilden die Größen $x(>0)$ und c , die aus den Koeffizienten der potentiellen Energie gebildet sind, ein Maß für die anharmonische

¹⁾ Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1921, S. 364.

²⁾ Siehe A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; auch T. Heurlinger, ZS. f. Phys. **1**, 283, 1920.

³⁾ Sie ist direkt ein Maß für die Exzentrizität der Ellipsenbahnen; $n=0$ stellt eine Kreisbahn dar.

⁴⁾ Siehe A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; auch T. Heurlinger, ZS. f. Phys. **1**, 283, 1920.

Bindung der Elektronen. Besitzt nun das Gesamtimpulsmoment auch in Richtung der Verbindungsachse der Atome eine Komponente, so wird das Auswahlprinzip $m \rightarrow m + 1$ scheinbar durchbrochen, da jetzt auch Quantensprünge von $m \rightarrow m + p$ ($p > 1$) möglich sind. Nimmt man ferner an, daß die Resonanzspektren durch Elektronenübergänge zustande kommen, wodurch dann gleichzeitig das mittlere Trägheitsmoment geändert würde, so erhält man aus dem zweiten Bohrschen Ansatz die Serienformel

$$\nu = A - B \left(m + \frac{p}{2} \right) + C m^2 - D \frac{m^4 - (m + p)^4}{2}.$$

Hierbei haben die Konstanten folgende Bedeutung:

$$A = a_0 - a_1 n = (n' - n) [\nu_0 (1 - x) - 2 x \nu_0 n],$$

$$B = b_0 - b_1 n = p \nu_1 - 3 p n (1 + c) \frac{\nu_1^2}{\nu_0},$$

$$C = \frac{\nu_1' - \nu_1}{2} - \frac{3}{2} (n' - n) (1 + c) \frac{\nu_1^2}{\nu_0} = \frac{\Delta \nu}{2} - \frac{b_1 (n' - n)}{2 \cdot p},$$

$$D = \frac{\nu_1^3}{\nu_0^2}.$$

Ist die Nulllinie ($m = 0$) und die Differenz $n' - n$ bekannt, so lassen sich sämtliche Größen aus den Konstanten berechnen, und die Trennung der Serienformel in Energieterne wird dadurch ermöglicht. Es errechnen sich dann nämlich $\nu_0 (1 - x)$ und ν_1 aus dem konstanten und linearen Gliede der Fundamentalserie ($n = 0$), b bzw. c aus der Neigung, $x \nu_0$ aus dem Schnittpunkte der Geraden in Fig. 1. p bestimmt sich nun beim grünen Resonanzspektrum zu $p = 5$ und beim gewöhnlichen Fluoreszenzspektrum zu $p = 2$ aus der Tatsache, daß sich die Linienabstände zu denen der Banden beim linienreichen Fluoreszenzspektrum wie 5 zu 2 verhalten. Für $n' - n$ ist hier der Wert 1 einzusetzen. Die Anregungslinie scheint jedoch nicht mit der Nulllinie übereinzustimmen, denn es treten noch (entgegen dem Stokesschen Gesetze) Liniengruppen bei $m = -1$ und wahrscheinlich auch bei $m = -2$ auf, so daß die Anregungslinie zum mindesten mit dem Quantensprünge $m:2 \rightarrow 7$ zusammenfällt. Benutzt man diese Zahlen nun, so erhält man für die Molekülkonstanten die Werte

$$A = 19277,3 - 3,28 n, \quad B = 216,06 - 0,655 n, \quad C = 0,564,$$

$$D = 0,000207,$$

$$x \nu_0 = 1,64, \quad \nu_0 = 19275,7, \quad \nu_1 = 43,21, \quad \Delta \nu = 1,31, \quad C = -0,55.$$

Für das Trägheitsmoment bekommt man daraus den Wert $1,28 \cdot 10^{-40}$, was bei einer mittleren Besetzungszahl des Ringes mit

7 Elektronen einem Radius von $1,42 \cdot 10^{-7}$ cm entspräche. Die aus dem Molekülmodell abgeleitete Serienformel gibt also der Größenordnung und dem Vorzeichen nach qualitativ richtige Werte und stellt auch sonst die Gesetzmäßigkeiten gut dar. Insbesondere sind die Koeffizienten von m^2 und m^3 von n unabhängig und die Fundamentalserie ($n = 0$) muß, da sie der Kreisbahn der Elektronen als der stabilsten Bahn entspricht, die stärkste sein. Der Unterschied der Trägheitsmomente Δv im Anfang- und Endzustand kann ohne Zwang dahin gedeutet werden, daß der Elektronenring im Anfangszustand ein Elektron weniger besitzt als im Endzustand. Auch eine quantitative Prüfung gestattet obige Serienformel. Die Größe v_1 läßt sich nämlich indirekt aus v_0 und dem Koeffizienten von m^3 $\left(2p \frac{v_1^3}{v_0^2}\right)$ berechnen, man erhält daraus den Wert 42,52, der mit dem direkt berechneten gut übereinstimmt.

Ist dem sichtbaren Fluoreszenzspektrum aber der Quantensprung $n' - n = 1$ zuzuschreiben, so sind auch, besonders bei höheren Temperaturen, „Oberschwingungen“ bei 38540 ($n' - n = 2$) und 57810 ($n' - n = 3$) zu erwarten, d. h. bei den Wellenlängen 2595 und 1730, und in der Tat gibt McLennan als mögliche Anregungslinien der von ihm entdeckten Resonanzbänden die starken Quecksilberlinien bei 2557 und 1850 an!

Zur Deutung der Dublettabstände und der Feinstruktur der Linien sind allerdings noch speziellere Annahmen über das Molekül zu machen. Sicherlich spielen auch hier Konfigurationsänderungen im Molekül infolge von Elektronenübergängen eine Rolle, doch lassen sich Vermutungen hierüber, solange noch genauere und vollkommenere Messungen ausstehen, nicht machen. Auch die Frage nach den Anregungsbedingungen der Resonanzspektren ist noch nicht gänzlich geklärt. Sicherlich wird durch die Anregungslinie ein Elektron des Ringes auf ein bestimmtes „Energieniveau gehoben“ und emittiert dann beim „Zurückfallen“ die Fluoreszenzlinien. Da ferner der Schnittpunkt der Geraden (Fig. 1) ganz in der Nähe der Anregungslinie liegt, muß offenbar eine Linie in jeder Teilserie, die angeregt werden soll, mit der anregenden Linie übereinstimmen; es liegt nun nahe, diese Linie mit einer Absorptionslinie zu identifizieren, zwingend ist dies jedoch nicht.

Das untersuchte Molekülmodell besitzt bekanntlich auch ein magnetisches Moment, was meines Erachtens sich im Auftreten einer typischen Magnetrotation kundtun muß. Nun liegen zwar meines Wissens beim Jod hierüber keine genaueren Untersuchungen vor.

Beim Natrium jedoch, wo die Verhältnisse ganz ähnliche sind, hat Wood das Auftreten eines Magnetrotationsspektrums nachweisen können, das ganz analog den Resonanzspektra gebaut ist.

Wenn auch manche Frage noch der Klärung bedarf, so kann zusammenfassend doch gesagt werden, daß die Kossel-Sommerfeldsche Annahme von Elektronenringen im Molekülmodell beim Jodbandenspektrum zu keinem inneren Widerspruch führt.

Zusammenfassung: Das von Wood untersuchte und ausgemessene Resonanzspektrum des Jods besteht aus Dublettserien vom Bandentypus und läßt sich durch die Serienformel

$$\nu = A + Bm + Cm^2 + Dm^3$$

innerhalb der Meßgenauigkeit gut darstellen. Hierbei ist der erste Koeffizient stets durch die Anregungslinie gegeben, während die beiden letzten Koeffizienten C und D bei allen Anregungslinien ihre Werte beibehalten. Hingegen variiert das zweite Glied, doch läßt auch dieses sich in die Form $B = b_0 - b_1 n$ (n ganzzahlig) bringen, so daß auf diese Weise eine ganze Reihe von Teilserien entstehen kann. Bei dem am genauesten untersuchten Resonanzspektrum der grünen Quecksilberlinie konnten acht solcher Dublettserien festgestellt werden, die sich wieder je nach der Lage der Dublett Komponenten in zwei Gruppen zusammenfassen ließen. Während in der einen Gruppe b_1 den Wert 0,655, in der anderen jedoch den Wert 0,75 hatte, konnte n die Werte 0, 1, 2 und 3 annehmen. Für $n = 0$ wurde so ein Triplett vorgetäuscht. Weitere Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Serien ließen sich zwar vermuten, doch noch nicht mit Sicherheit nachweisen. In theoretischer Hinsicht scheint festzustehen, daß die Laufzahl m eine azimutale Quantenzahl darstellt. Da aber wegen des zu kleinen Trägheitsmomentes die Rotation nicht dem Molekül selbst zugeschrieben werden kann, wurde angenommen, daß das Trägheitsmoment durch einen rotierenden Elektronenring (Ellipsenverein) bedingt wird. Hieraus konnte die Serienformel abgeleitet werden, und durch die Deutung der Koeffizienten gelang es so, die Formel in die beiden Energierterme zu zerlegen. Weiterhin zeigte es sich, daß die Resonanzspektra, wie die Linienspektra, durch Elektronenübergänge zustande kommen.

Über reguläre und irreguläre Dubletts.

Von A. Sommerfeld und G. Wentzel in München.

(Eingegangen am 11. August 1921.)

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß das Niveau- und Linienschema der Röntgenspektren in äußerster Vollständigkeit von einfachen Regeln beherrscht ist. Unter anderem ergab sich, daß die $1 \times 3 \times 5 \times 7 \dots$ Niveaus sich paarweise zu Dubletts zusammenordnen, und zwar in der Weise, daß immer reguläre und irreguläre Dubletts (konstante $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\sqrt{\nu}$) abwechselnd aufeinander folgen. Gegenwärtig handelt es sich um die quantitative Darstellung dieser Dubletts.

§ 1. Formeln für die regulären Dubletts. Für die Zwecke des Auswahlprinzips wurden nur zwei Quantenzahlen benötigt, das Azimutalquantum n und das „Grundquantum“ $m^2)$; es muß jetzt über eine weitere, die radiale Quantenzahl n' verfügt werden. Auch Smekal³⁾ spricht von drei Quantenzahlen; er legt aber anscheinend Wert darauf, daß ihre Gesamtsumme $m + n + n'$ beim K -Niveau $= 1$, bei den L -Niveaus $= 2$, bei den M -Niveaus $= 3$ usw. ist. Bei unserer Wahl der Grundquantenzahl ist dies nicht angängig. Wir wenden deshalb den Namen „Quantensumme“ nicht auf die Summe aller drei Quantenzahlen an, sondern behalten ihn, im Anschluß an die relativistische Feinstrukturtheorie, die nur mit Azimutalquantum n und Radialquantum n' operiert, für die Summe dieser beiden Quantenzahlen allein bei und verlangen, daß diese unsere Quantensumme $n + n'$ beim K -Niveau $= 1$, bei den L -Niveaus $= 2$, bei den M -Niveaus $= 3$, bei den N -Niveaus $= 4$ und bei den O -Niveaus wieder $= 3^4)$ sei.

Durch Hinzufügung der so bestimmten Radialquantenzahlen n' geht Tabelle 9 in S. R. über in die folgende Tabelle 1.

¹⁾ G. Wentzel: Zur Systematik der Röntgenspektren (im folgenden zitiert als S. R.), ZS. f. Phys. 6, 84, 1921.

²⁾ Das Auswahlprinzip gestattet die Kombinationen

$$n \rightarrow \begin{cases} n \pm 1 \\ n \end{cases}, \quad m \rightarrow m \pm 1.$$

Vgl. S. R., § 4.

³⁾ A. Smekal, ZS. f. Phys. 4, 26, 1921 und 5, 91 und 121, 1921.

⁴⁾ Vgl. S. R., § 4.

Tabelle 1.

	K	$\overline{L_1}$	$\overline{L_2}$	L_3	$\overline{M_1}$	$\overline{M_2}$	$\overline{M_3}$	$\overline{M_4}$	M_5	$\overline{N_1}$	$\overline{N_2}$	$\overline{N_3}$	N_4	$\overline{N_5}$	$\overline{N_6}$	$\overline{N_7}$	$\overline{O_1}$	O_2
m . .	1	2	2	1	3	3	2	2	1	4	4	3	3	2	2	1	3	3
n . .	1	2	1	1	3	2	2	1	1	4	3	3	2	2	1	1	3	2
n' . .	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3	0	1

Man kann jetzt die regulären und irregulären Dubletts allein durch die Quantenzahlen ihrer Niveaus charakterisieren wie folgt:

I. Zwei Niveaus bilden ein reguläres Dublett (obere Klammern in Tabelle 1), wenn sie gleiche Zahlen m und $(n + n')$, verschiedene Zahlen n und n' besitzen.

II. Zwei Niveaus bilden ein irreguläres Dublett (untere Klammern in Tabelle 1), wenn sie gleiche Zahlen n und n' , verschiedene Zahlen m besitzen.

Bei den Niveaus K , L_1 , L_2 , M_1 , M_2 , N_1 und N_2 stimmen unsere Quantenzahlen n und n' vollkommen mit den gleichbenannten Quantenzahlen überein, die in dem frühesten Entwurf eines allgemeinen Feinstrukturschemas und Auswahlprinzips vorkommen¹⁾. Gerade für diese Zahlen fand aber Hjalmar die relativistischen Formeln für die Darstellung der regulären Dubletts

$$L_2 - L_1 = L\beta - L\alpha', \quad M_2 - M_1 = L\alpha - L\alpha'$$

auch bei der erhöhten Genauigkeit seiner Messungen quantitativ vollkommen ausreichend. Wir wollen zeigen, daß unsere Quantenzahlen n und n' aus Tabelle 1, auch für alle übrigen Niveaus als Azimutal- und Radialquantum in die Dublettformel eingesetzt, eine quantitativ richtige Darstellung aller regulären Dubletts überhaupt liefern²⁾. Als verfügbarer Parameter bleibt dabei die Abschirmungskonstante d übrig; die Prüfung der Formel auf ihre Brauchbarkeit geschieht gerade dadurch, daß man für viele Elemente aus den bekannten Dublettdifferenzen rückwärts die Abschirmungszahl berechnet und zusieht, ob dieselbe, wie nach Analogie mit den Dubletts $L_2 - L_1$ und $M_2 - M_1$ zu verlangen ist, durch die ganze Reihe der Elemente konstant ist.

Die Dublettformel kommt nach Reihenentwicklung und Vernachlässigung höherer Glieder auf die Form:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = \gamma \cdot (Z - d)^4 [1 + a(Z - d)^2 + b(Z - d)^4], \quad (1)$$

¹⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 1, 135, 1920.

²⁾ Die regulären Dubletts sind also sämtlich, ganz allgemein gesprochen, irgendwie relativistischen Ursprungs. Der virtuelle Prozeß, der in S. R., § 4, ausgeführt wurde, um das Linienschema Fig. 1 in das entartete Schema Fig. 4 überzuführen, besteht hiernach einfach in einem Grenzübergang aus der relativistischen in die klassische Mechanik.

wo a , b und γ Konstanten sind, die in einfacher und bekannter Weise von den Quantenzahlen n und n' der beiden Dublettniveaus abhängen. Die Berechnung der Abschirmungszahl d aus den experimentell bekannten $\Delta\nu/R$ -Werten geschieht durch folgende Formelreihe¹⁾:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R}} &= (Z-d)^2 \left[1 + \frac{a}{2} (Z-d)^2 + \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{8} \right) (Z-d)^4 \right] \\ \sqrt{\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R}} - \frac{a}{2\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R} &= (Z-d)^2 \left[1 + \left(\frac{b}{2} - \frac{5a^2}{8} \right) (Z-d)^4 \right] \\ (Z-d)^2 &= \left[\sqrt{\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R}} - \frac{a}{2\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R} \right] \left[1 + \left(\frac{5a^2}{8} - \frac{b}{2} \right) \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\Delta\nu}{R} \right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Die Zahlenwerte der Konstanten $\log \sqrt{\frac{1}{\gamma}}$, $\log \frac{a}{2\gamma}$, $\log \left(\frac{5a^2}{8} - \frac{b}{2} \right) \frac{1}{\gamma}$, die man für unsere sechs regulären Dubletts nach Tabelle 1 erhält, sind in Tabelle 2 zusammengestellt²⁾. (Wo nicht mitgeteilt, sind die betreffenden Werte zu vernachlässigen.)

Tabelle 2.

	$L_2 - L_1$	$M_2 - M_1$	$M_4 - M_3$	$N_2 - N_1$	$N_4 - N_3$	$N_6 - N_5$
$\log \sqrt{\frac{1}{\gamma}} \dots$	2,739 31	3,242 01	3,003 45	3,579 93	3,429 42	3,190 85
$\log \frac{a}{2\gamma} \dots$	$\log 5$	1,148 06	1,241 48	1,486 67	1,572 10	$\log 40$
$\log \left(\frac{5a^2}{8} - \frac{b}{2} \right) \frac{1}{\gamma} \dots$	0,4991-5	—	0,1634-4	—	—	—

Tabelle 3 enthält die mit Hilfe von Tabelle 2 und Formel (2) berechneten Abschirmungszahlen d ; wir bezeichnen sie für die verschiedenen L -, M - und N -Dubletts durch die Buchstaben l , m , n und Doppelindices. Die $\Delta\nu/R$ -Werte wurden aus folgenden Linienkombinationen berechnet:

$$\begin{aligned} L_2 - L_1 &= L\beta - L\alpha'^3) \\ M_2 - M_1 &= L\alpha - L\alpha'^3) \\ M_4 - M_3 &= L\varphi - L\varphi' \\ N_2 - N_1 &= M\alpha - M\alpha' && (Z = 81 \text{ bis } 92) \\ &= (L\alpha - L\alpha') - (M\beta - M\alpha)^4) && (Z = 66 \text{ bis } 79) \\ N_4 - N_3 &= (L\beta - L\alpha') - (L\delta - L\gamma)^4) \\ N_6 - N_5 &= L\chi - L\chi'; \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. etwa: A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, Braunschweig, 2. Aufl., S. 360.

²⁾ Der Logarithmus der Spektralkonstanten a^2 wurde gleich 0,725 50-5 gesetzt.

³⁾ Die Werte l_{12} und m_{12} für $Z < 74$ wurden von Hjalmar übernommen.

⁴⁾ Die Werte n_{12} und n_{34} erleiden natürlich, soweit in sie vier Linienmessungen eingehen, größere Schwankungen.

Tabelle 3.

Z	l_{12} ($L_2 - L_1$)	m_{12} ($M_2 - M_1$)	m_{34} ($M_4 - M_3$)	n_{12} ($N_2 - N_1$)	n_{34} ($N_4 - N_3$)	n_{56} ($N_6 - N_5$)
41	3,503	13,5	—	—	—	—
42	3,473	13,0	—	—	—	—
44	3,463	12,88	—	—	—	—
45	3,474	13,40	—	—	—	—
46	3,511	13,28	7,6	—	—	—
47	3,506	13,23	8,58	—	?	—
48	3,484	12,96	8,28	—	—	—
49	3,502	12,89	—	—	—	—
50	3,513	12,90	9,0	—	?	—
51	3,499	13,05	9,1	—	—	—
52	3,488	13,12	8,20	—	—	—
53	3,501	13,14	8,4	—	?	—
55	3,521	13,05	8,64	—	—	—
56	3,550	13,29	8,34	—	?	—
57	3,540	13,54	8,28	—	—	—
58	3,565	13,65	7,82	—	—	—
59	3,541	13,05	7,2	—	22,1	16,2
60	3,515	12,75	8,0	—	—	—
62	3,500	12,64	—	—	—	—
63	3,516	12,14	9,7	—	—	—
64	3,520	12,74	8,1	—	—	—
65	3,513	12,80	8,3	—	—	—
66	3,508	12,54	8,6	9	—	—
67	3,502	12,50	9,1	9	—	—
68	3,497	12,70	9,5	14	—	—
70	3,544	12,83	8,1	22	—	—
71	3,567	13,23	8,1	29	—	—
73	3,478	12,98	8,6	26	—	17,6
74	3,507	13,34	8,28	34	30,8	16,9
76	3,493	14,5 ¹⁾	7,5	? ¹⁾	35 ¹⁾	—
77	3,495	13,65	8,3	33	24,7	15,3
78	3,507	13,65	7,5	35	27,2	17,3
79	3,490	13,45	6,2	37	22,8	18,7
81	3,497	13,69	7,9	35,1	23,8	15,9
82	3,440	13,49	8,05	34,7	23,9	12
83	3,418	12,8	8,1	33,2	22,6	18,6
90	3,430	13,79	8,4	33,8	22,3	—
92	3,486	14,01	8,3	32,5	27,9	14,8
Mittel:	3,502	13,160	8,25	33,9	25,7	16,3

dabei wurden die Messungen der in S. R., § 1, zitierten Autoren zugrunde gelegt²⁾. Sieht man von dem anormalen Verhalten von n_{12} unterhalb $Z = 74$ ³⁾ ab, so sind die Abschirmungszahlen tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen konstant. In der letzten Zeile der Tabelle

¹⁾ In diesen Zahlen äußert sich überall charakteristisch die nicht präzisionsmäßige La' -Messung von Coster, die sich auch in S. R., Tabelle 5 (vgl. d. dortige Anm. 3), bemerkbar machte.

²⁾ $L\chi - L\chi'$ wurde auf Grund der neuen Messungen von Coster (C. R. 173, 77, 1921) ergänzt.

³⁾ Vgl. S. R., Tabelle 5 und Anm. 5, S. 91.

sind ihre arithmetischen Mittelwerte ¹⁾ angeführt; diese zeigen eigentümliche Größenverhältnisse. Es ist nämlich:

$$l_{12} < m_{34} < m_{12} < n_{56} < n_{34} < n_{12};$$

d. h. je höher die Energieniveaus, desto größer sind die zugehörigen Zahlen d . Dies Verhalten wäre im Sinne des Wortes „Abschirmungszahl“ dahin zu deuten, daß die Kernladung in den höheren Energieniveaus stärker durch Zwischenelektronen abgeschwächt ist als in den niederen.

Wir fügen noch die Differenzen aufeinanderfolgender Abschirmungskonstanten mit den vermutlichen Fehlergrenzen bei; es ist:

$$\left. \begin{aligned} m_{12} - m_{34} &= 4,9 \pm 0,6 \\ n_{12} - n_{34} &= 8 \pm 4 \quad n_{34} - n_{56} = 9 \pm 3 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

§ 2. Das Gesetz der irregulären Dubletts. Es liegt nahe zu versuchen, ob sich in ähnlicher Weise die irregulären Dubletts quantitativ durch eine zusammenfassende Dublettformel darstellen lassen. G. Hertz deutete bereits an, wie man das charakteristische Verhalten des von ihm entdeckten irregulären Absorptionskantendubletts (L_2L_3) formal mit Hilfe der Moseleyschen Beziehung erklären könne. Wir schreiben letztere in der Form:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - s}{n + n'} \quad (4)$$

wo s eine neue, für das betreffende Niveau charakteristische Abschirmungskonstante bedeutet. Für die Differenz zweier irregulärer Dublettniveaus folgt hieraus:

$$\Delta \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{\Delta s}{n + n'} = \text{const.} \quad (5)$$

Der irreguläre Dublettcharakter ist also formal durch die Annahme zu erklären, daß die Abschirmungszahlen s der beiden Niveaus verschieden sind, oder allgemein zu reden, daß die Zahl s außer von der Quantensumme $n + n'$ auch von der Grundquantenzahl m abhängt ²⁾.

¹⁾ Das Mittel von n_{12} ist nur über die zuverlässigeren Werte $Z = 81$ bis 92 genommen.

²⁾ Der in S. R., § 4, ausgeführte virtuelle Prozeß, der alle irregulären Dubletts zum Verschwinden brachte und infolgedessen Fig. 1 in Fig. 3 überführte, kommt also dadurch zustande, daß man allen L -, M - und N -Niveaus jeweils gleiche Abschirmungszahlen s zuweist.

Indem wir in (4) rechter Hand die ersten beiden Relativitätskorrekturen hinzunehmen, schreiben wir nunmehr mit zwei Abschirmungszahlen s und d^1) an Stelle von (4) folgendermaßen:

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z-s}{n+n'} \right)^2 + \left[\frac{1}{4} + \frac{n'}{n} \right] \alpha^2 \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^4 + \left[\frac{1}{8} + \frac{3}{4} \cdot \frac{n'}{n} + \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{n'}{n} \right)^2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{n'}{n} \right)^3 \right] \alpha^4 \left(\frac{Z-d}{n+n'} \right)^6. \quad (6)$$

Auf Grund dieser Formel läßt sich das Gesetz der irregulären Dubletts dahin präzisieren, daß bei ihnen Δs exakt konstant (von Z unabhängig) ist, $\Delta \sqrt{\nu}$ dagegen nur in erster Näherung. Am deutlichsten sieht man dies am Dublett ($M_2 M_3$). Setzt man die d -Werte der Niveaus M_2 und M_3 , $m_{12} = 13,16$ und $m_{34} = 8,25$ (Tabelle 3), sowie ihre ν/R -Werte²⁾ in (6) ein und berechnet durch diese Gleichung die s -Werte der beiden genannten Niveaus (als Funktion von Z), so ist deren Differenz Δs durchaus von Z unabhängig, wie Tabelle 4 zeigt. In ihr sind zum Vergleich die besten $\Delta \sqrt{\nu/R}$ -Werte³⁾ beigelegt; im Gegensatz zu den Δs -Werten zeigen sie einen systematischen Gang. Das Mittel von Δs ist 3,39.

Tabelle 4.

Z	55	56	57	58	59	60	74	78	79	81	82	83	90	92
Δs	3,39	3,25	3,36	3,37	3,41	3,47	3,39	3,40	3,48	3,43	3,39	3,35	3,35	3,38
$\Delta \sqrt{\nu/R}$. .	1,18	1,12	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20	1,22	1,25	1,24	1,23	1,21	1,24	1,26

Die irregulären Dubletts ($L_2 L_3$) und ($M_4 M_5$) sind leider nicht ebenso exakt zu behandeln wie ($M_2 M_3$), da die d -Werte der Niveaus L_3 und M_5 nicht von regulären Dubletts aus zugänglich sind. Da die Zahlen d aber nur in die kleinen relativistischen Glieder mit α^2 eingehen, kann man sich hier mit einer Abschätzung begnügen; dadurch gelingt es in der Tat auch für ($L_2 L_3$) und ($M_4 M_5$), die Δs -Werte von Z unabhängig zu machen. Die konstanten Mittelwerte sind $\Delta s = 1,21$ für ($L_2 L_3$) und $\Delta s = 1,72$ für ($M_4 M_5$).

Analog lassen sich die N -Dubletts behandeln, ($N_2 N_3$) und ($N_4 N_5$) streng, ($N_6 N_7$) durch Schätzung. Hier sind die ν/R -Werte aber noch

¹⁾ Bei allen Niveaus ist $s > d$. Hierdurch erklären sich die Abweichungen der regulären Absorptionskantendubletts vom Gesetz der konstanten $\Delta \lambda$ [vgl. Anm. ¹⁾ in S. R., S. 92]; denn deren Wellenlängendifferenzen sind im wesentlichen gegeben durch die Formel: $\Delta \lambda = \frac{\Delta \nu}{\nu^2} = \text{const.} \left(\frac{Z-d}{Z-s} \right)^4$.

²⁾ Sie wurden der Termtable in: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 8. Kap., § 6 entnommen.

³⁾ Vgl. Anm. ²⁾ in S. R., S. 92.

nicht genau genug zu berechnen und die Δs -Werte dementsprechend etwas schwankend. Trotzdem ist ihre Konstanz bei den Dubletts $(N_4 N_5)$ und $(N_6 N_7)$ unverkennbar.

Wir stellen die erhaltenen Δs -Werte (Mittelwerte) unter (7) zusammen, indem wir die Zahlen s für die verschiedenen L -, M - und N -Niveaus durch λ_{ik} , μ_{ik} , ν_{ik} (analog wie die entsprechenden Zahlen d durch l_{ik} , m_{ik} , n_{ik}) bezeichnen¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{12} - \lambda_3 &= 1,21 \\ \mu_{12} - \mu_{34} &= 3,39 & \mu_{34} - \mu_5 &= 1,72 \\ \nu_{12} - \nu_{34} &= 9 & \nu_{34} - \nu_{56} &= 4,7 & \nu_{56} - \nu_7 &= 2,3 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Ebenso wie die Zahlen d rechtfertigen auch die Zahlen s ihren Namen „Abschirmungszahl“ dadurch, daß sie durchweg mit wachsender Höhe der Energieniveaus zunehmen. Auch der Größenordnung, nicht nur dem Vorzeichen, nach stimmen die Δs -Werte (7) mit den Δd -Werten (3) überein. Doch muß betont werden, daß eine quantitative Übereinstimmung, z. B. bei $(M_2 M_3)$, keineswegs vorhanden ist²⁾. Dieser Umstand macht es unmöglich, in (6), unter Hinzufügung eines nur von $n + n'$ abhängigen Zusatzterms, $s = d$ zu setzen.

Zusammenfassung.

1. Alle regulären Dubletts (ein L -Dublett, zwei M -Dubletts, drei N -Dubletts) lassen sich durch die relativistische Formel darstellen. Über die radiale Quantenzahl n' wird dabei so verfügt, daß die „Quantensumme“ $n + n'$ innerhalb jeder Schale konstant ist. Über die Genauigkeit dieser Darstellung gibt Tabelle 3 Aufschluß.

2. Auch für die irregulären Dubletts (ebenfalls ein L -Dublett, zwei M -Dubletts und drei N -Dubletts) wird im Anschluß an G. Hertz eine quantitative Formeldarstellung gegeben. Vorhandene Abweichungen vom Gesetz der konstanten $\Delta \sqrt{\nu}$ werden durch eine Relativitätskorrektur erklärt. Die Güte der Darstellung wird in Tabelle 4 geprüft.

München, Institut für theor. Physik, Juli 1921.

¹⁾ Ebenso wie die d -Werte sind auch die s -Werte für zwei Niveaus eines regulären Dubletts dieselben; dies folgt einfach aus der Gültigkeit der Dublettformel (1). So ist es zu verstehen, daß die Abschirmungszahlen der oberen Niveaus jeder Schale Doppelindizes, die der untersten Niveaus je einen einfachen Index tragen.

²⁾ Es ist sicher $m_{12} - m_{34} > 4,3$, aber $\mu_{12} - \mu_{34} < 3,5$.

Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß.

III. Vervollständigung des Beobachtungsmaterials.

Von **R. Seeliger** und **E. Schramm** in Greifswald.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1921.)

In der vorliegenden Mitteilung sind einige Ergänzungen früherer Beobachtungen über die Lage des Maximums der Anregungsfunktion mitgeteilt. Neben einer Bestätigung der an Wasserstoff und Quecksilber erhaltenen Resultate beziehen sie sich auf Beobachtungen von Helium, Argon und Stickstoff. Der Jagorstiftung sind wir für ihre Unterstützung wiederum zu Dank verpflichtet.

Die Methode der Untersuchung war, da es sich auch hier nur um Relativwerte der optimalen Anregungsgeschwindigkeit handelt, dieselbe wie früher, nämlich die Methode des verzögerten Kathodenstrahls. Eine Erweiterung wurde nur insofern vorgenommen (abgesehen von prinzipiell belanglosen Verbesserungen der Schaltung und der optischen Anordnung), als die Feldverhältnisse im verzögernden Feld nun eingehender studiert und die Konvergenz der prismatischen Spektren sorgfältiger berücksichtigt wurden. Wenn auch eine einfache Überlegung bereits zeigt, daß Raumladungen im Beobachtungsraum und dadurch bedingte Feldverzerrungen zwar die Absolutwerte der zu jedem Feldpunkt gehörenden Elektronengeschwindigkeit verändern, die relative Lage der beobachteten Emissionsmaxima zueinander aber nicht beeinflussen können, schien doch eine unmittelbare Prüfung nützlich zu sein. Wir benutzten zur Untersuchung der Verhältnisse Wasserstoff und als Fixpunkte für die Elektronengeschwindigkeiten die Maxima von H_α , H_β , H_γ , H_δ , die nach einem früheren Befund bei in der angegebenen Reihenfolge steigenden Geschwindigkeiten liegen. Verändert wurden bei konstantem Potential $V_K = 0$ der Glühkathode die Potentiale V_A der Anode zwischen $+50$ und $+200$ Volt, und die Potentiale $V_{K'}$ der Gegenkathode (d. h. der negativen Elektrode des verzögernden Feldes) zwischen $+100$ und -100 Volt; bei allen Kombinationen war zwar $V_{K'} \leq V_A$, das Feld also bremsend, es war aber nicht immer, worauf noch besonders hingewiesen sei, $V_{K'} < V_0 = 0$, d. h. der Elektronenstrahl wurde nicht immer im Gegenfeld zur Umkehr gezwungen, sondern traf bei einem Teil der Versuche mit endlicher Geschwindigkeit auf die Gegenkathode. Es ergaben sich,

wie zu erwarten, zwar etwas verschiedene Werte für die absoluten Optimalgeschwindigkeiten, wenn man diese aus V_K , V_A und V_K' unter der Annahme eines ungestörten Bremsfeldes berechnete, die Reihenfolge der Maxima jedoch blieb stets dieselbe. Ebenso war eine Änderung der Stromstärke des Elektronenstrahls (zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $40 \cdot 10^{-3}$ Amp.) ohne Einfluß auf die Reihenfolge. Damit dürfte die Brauchbarkeit der Methode für den angestrebten Druck erwiesen sein. Zu beachten ist ferner, daß man den Gasdruck nicht zu hoch wählt, um Störungen durch Sekundärelektronen möglichst zu vermeiden; demgemäß muß man arbeiten mit Drucken, bei denen die mittlere freie Weglänge der Elektronen groß ist gegen den Abstand Anode-Gegenkathode, bei denen andererseits die Lichtemission aber noch nicht zu schwach wird; ein Druck von 0,003 mm erwies sich als der geeignetste (mittlere Weglänge etwa fünfmal so groß wie der Elektrodenabstand). — Genauer als bisher wurde ferner die Konvergenz des Spektrums berücksichtigt, ein Punkt, auf den namentlich bei der Aufdeckung feinerer Unterschiede in der Lage der Maxima zu achten ist; da das prismatische Spektrum nach Seite der kürzeren Wellenlängen schmaler wird, ist das Verhältnis der wahren, im verzögernden Feld gemessenen Längen zu den Längen auf der photographischen Platte nicht konstant, sondern von der Wellenlänge der abbildenden Strahlen abhängig. Der variable Reduktionsfaktor konnte leicht bestimmt werden mit Hilfe zweier über den Spalt gespannter Spinnenfäden, die im Spektrum zwei durchgehende Spuren zogen und zusammen mit der Begrenzung des Spaltes vier Meßmarken lieferten; als Beispiel sei erwähnt, daß für Hg 5876 die Länge des Spaltbildes auf der Platte 9,1 mm, für He 3888 dagegen 7,6 mm betrug.

Die genannten früheren Beobachtungen hatten an der Balmer-serie und dem Viellinienspektrum des Wasserstoffs sowie an einigen Quecksilberlinien die Regel ergeben, daß das Maximum der Anregungsfunktion bei um so höheren Geschwindigkeiten der anregenden Elektronen liegt, je größer die Anregungsspannung einer Frequenz ist. Für Quecksilber wurde diese Regel¹⁾ wiederum bestätigt; erwähnt sei zur Ergänzung nur, daß nun auch die Linie 4797 von höher Anregungsspannung neben 4339 hinzukam und sich dem früheren Befund einfügte. Für Argon konnten wir eine Bestätigung an allen untersuchten Linien finden; mangels einer Serieneinordnung auf quantentheoretischer Grundlage und direkter Messungen diente als

¹⁾ Vgl. auch die inzwischen erschienene quantentheoretische Überprüfung von J. Franck, Phys. ZS. 22, 444, 1921.

Maß für die Anregungsspannung die von Stark angegebene Trägerwertigkeit. Vom sogenannten roten Argonspektrum (Ar^+) wurden untersucht 4334, 4259, 4201, 4055, 4045, vom blauen Spektrum (Ar^{++}) 4132 und 4083; ferner gelang es, wenigstens die eine Linie 4104 des

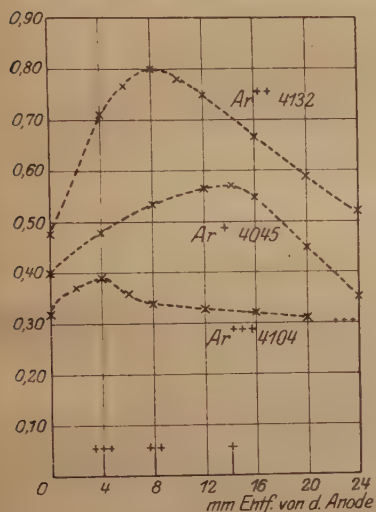


Fig. 1.

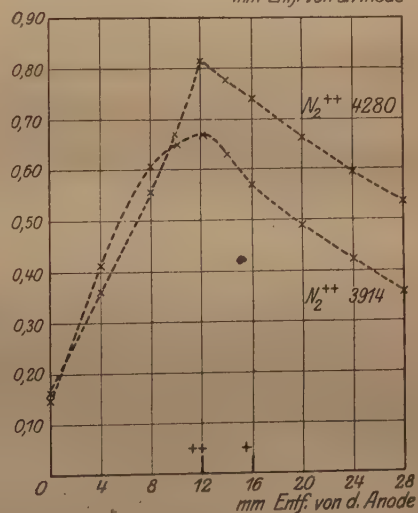
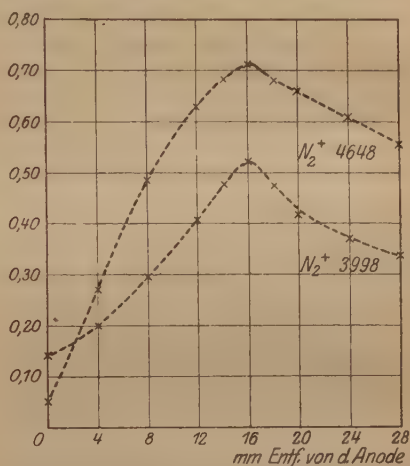


Fig. 2.

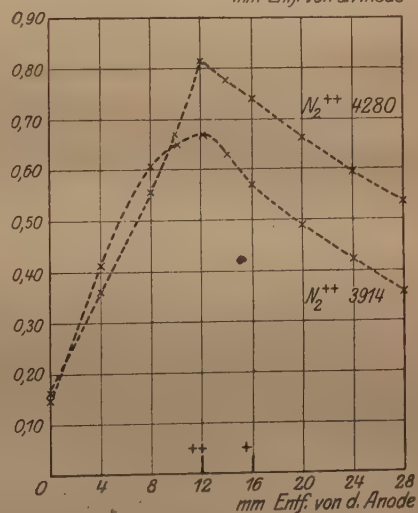


Fig. 3.

blauen Spektrums zu untersuchen, die Stark Ar^{+++} zuschreibt. Die Fig. 1 (zunehmende Entfernung von der Anode = abnehmende Geschwindigkeit der anregenden Elektronen) gibt eine Auswahl der erhaltenen Schwärzungskurven. Für Helium wurden verglichen entsprechende Glieder der HS, 1 NS und 2 NS, und zwar von He und

PaHe. Als sicheres Resultat wollen wir vorsichtig nur verzeichnen, daß die Maxima der PaHe-Linien bei größeren Geschwindigkeiten liegen als die der He-Linien, was mit unserer Regel und den Aussagen der Quantentheorie übereinstimmt. Als Beispiel diene die Fig. 2, welche die Schwärzungskurven von He 1 NS (4) 4471 und PaHe 1 NS (4) 4922 zeigt. Endlich haben wir noch, um auch einen Vertreter von Bandenspektren zu haben, Stickstoff untersucht. Es ist bemerkenswert, wenn auch nach dem früheren Befund am Viellinienspektrum des Wasserstoffs bereits zu erwarten, daß der ganze Habitus der Anregungsfunktion für den (molekularen) Träger der Bandenspektren derselbe ist wie für die (atomistischen) Träger der bisher untersuchten Linienspektren. Ein Vergleich von positiven und negativen Banden zeigte überdies, daß auch hier die Reihenfolgeregel erfüllt ist. Die Fig. 3 gibt als Beispiel von den positiven Banden 4648 und 3998, von den negativen 4278 und 3914.

Wie wir zum Schluß noch bemerken wollen, scheint eine Bearbeitung des gesamten nun vorliegenden Beobachtungsmaterials (von dem ein auf Gasgemische bezüglicher Teil noch nicht veröffentlicht ist) über die Anregungsfunktion sowie über das Verhalten im Glimmsaum (Glimmsaumregel) darauf hinzudeuten, daß die oben ausgesprochene Regel nicht nur gilt innerhalb der Spektren eines Elementes, sondern daß sich die Optimalgeschwindigkeiten der Anregung allgemeiner für verschiedene Elemente in eine Reihe ordnen lassen, die mit der Reihe der Anregungsspannungen übereinstimmt. Anzeichen dafür waren bereits gegeben für die Edelgase He, Ne und Ar¹⁾; insgesamt untersucht wurden bisher He, Ne, Ar, N, H, Hg.

Greifswald, Juli 1921.

¹⁾ R. Seeliger und G. Mierdel, ZS. f. Phys. 5, 182, 1921.

Der entstellende Einfluß des Spektrometerkristalls auf das kontinuierliche Röntgenspektrum.

Von Hans Küstner in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1921.)

I. Bei Untersuchung der Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Röntgenspektrums bestehen Fehlerquellen in folgenden drei Punkten:

1. in der Absorption der Strahlung durch die Wand des Röntgenrohres (Filterung);
2. in der Meßmethode der Strahlungsintensität (Ionisation);
3. in einer Beeinflussung der zu messenden Intensität durch den Spektrometerkristall.

Mit Fall 1 haben sich in letzter Zeit mehrere Forscher beschäftigt¹⁾. Fall 2 ist von denselben kritisch gewürdigt worden und bedarf weiterer experimenteller Untersuchung. Frage 3 ist meines Wissens noch nicht aufgeworfen worden. Wie Bragg²⁾ gezeigt hat, nimmt für eine bestimmte Wellenlänge das Reflexionsvermögen umgekehrt proportional dem Quadrate des Sinus des Glanzwinkels, für sehr kurzwellige Strahlung also außerordentlich schnell mit wachsendem Glanzwinkel ab. Fall 3 bedarf also dringend der Klärung. Die folgende Untersuchung hat diese zum Gegenstand.

II. Der Einfluß des Spektrometerkristalls. Dieser kann ein vierfacher sein:

1. Der Spektrometerkristall darf keine Atome enthalten, deren Absorptionsbandkante in den zu untersuchenden Wellenlängenbereich fällt. Sonst können, wie Bragg³⁾ gezeigt hat, gewisse Wellenlängen bei der Reflexion unterdrückt werden. Da sich dieser störende Einfluß durch geeignete Wahl des Kristalls ausschalten läßt, soll im folgenden ausdrücklich von ihm abgesehen werden.

2. Reflektiert ein Kristall, dessen Gitterkonstante d ist, Röntgenstrahlen unter dem Glanzwinkel φ , so gilt die Braggsche Beziehung:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi. \quad (1)$$

Diese ist vieldeutig: unter demselben Glanzwinkel φ werden verschiedene Wellenlängen λ in verschiedenen Ordnungen n reflektiert.

¹⁾ Behnken, ZS. f. Phys. **3**, 48, 1920; **4**, 241, 1921. March, Ann. d. Phys. **65**, 449, 1921.

²⁾ Bragg, James und Bosanquet, Phil. Mag. 1921, März, Nr. 243, S. 309.

³⁾ Derselbe, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 430, 1914; ZS. f. anorg. Chem.

90, 235, 1914.

Bei Ausmessung des kontinuierlichen Spektrums mißt man also verschiedene Wellenlängen, die in verschiedenen Ordnungen reflektiert werden und sich überlagern. Um diesen Einfluß auszuschalten, muß man die Zahl und die Größe dieser Wellenlängen kennen.

a) Die Zahl der Wellenlängen. Es gebe Fig. 1 schematisch die gemessene, reflektierte Intensität J als Funktion der in erster

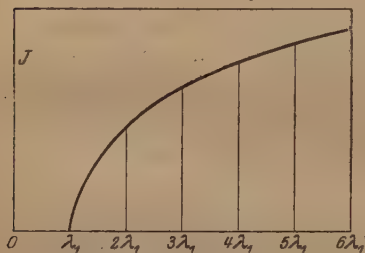


Fig. 1.

Ordnung reflektierten Wellenlänge λ wieder (oder, was dasselbe ist, als Funktion von $2d \cdot \sin \varphi$). Die Wellenlänge der kurzwelligen Grenze sei λ_1 . Es werde nun λ_1 in n ter Ordnung unter demselben Glanzwinkel reflektiert wie die Wellenlänge λ_m in erster Ordnung. Dann gilt infolge von (1):

$$n \lambda_1 = \lambda_m. \quad (2)$$

Die Punkte, für die das eintritt, sind in Fig. 1 markiert. Ihr Abstand ist λ_1 . Wie leicht ersichtlich, treten nun in dem Gebiete

$$\lambda_n < \lambda \leq \lambda_{n+1} \quad (3)$$

alle Ordnungen der Reflexion von 1 bis n auf: es überlagern sich dort also n verschiedene Wellenlängen λ in erster bis n ter Ordnung.

b) Die Größe der Wellenlängen. Ist eine beliebige, in erster Ordnung reflektierte Wellenlänge $\lambda = p \lambda_1$, wo p ein Bruch zwischen n und $n+1$ ist, genügt sie Gleichung (3), und wird unter demselben Glanzwinkel die Wellenlänge λ_m in m ter Ordnung reflektiert, so wird nach (1):

$$\lambda = p \lambda_1 = m \lambda_m;$$

also ist die Größe der unter demselben Glanzwinkel reflektierten Wellenlängen

$$\lambda_m = \frac{p}{m} \lambda_1 \quad (4)$$

für alle ganzzahligen Werte m zwischen 1 und n .

Die Zahl n und Größe λ_m der sich in verschiedenen Ordnungen überlagernden Wellenlängen ist damit festgelegt.

3. Das Reflexionsvermögen R des Kristalls sei das Verhältnis der reflektierten Intensität J zur einfallenden E . Dieses sei für den benutzten Kristall innerhalb des zu untersuchenden Wellenlängenbereichs des kontinuierlichen Spektrums als Funktion von λ bekannt (Fig. 2), und zwar für alle in Frage kommenden Ordnungen n . Dann ist

$$R = \frac{J}{E} = f(\lambda, n). \quad (5)$$

Es werde nun die Wellenlänge $\lambda = p\lambda_1$ in erster Ordnung reflektiert, und sie genüge Gleichung (3). Unter demselben Glanzwinkel werden dann die durch Gleichung (4) gegebenen Wellenlängen λ_m in m ter Ordnung reflektiert; ihre Anzahl ist n . Bezeichnet man mit E_m die zu diesen Wellenlängen λ_m gehörenden einfallenden Intensitäten des kontinuierlichen Spektrums, so setzt sich die bei der Wellenlänge λ gemessene Intensität J (vgl. Fig. 1) unter der Annahme, daß sich die Einzelintensitäten addieren, folgendermaßen zusammen:

$$J = \sum_{m=1}^{m=n} E_m \cdot f\left(\frac{p}{m} \lambda_1, n\right). \quad (6)$$

Diese Ableitungen gelten sowohl für solche Kristalle, bei denen die aufeinander folgenden Gitterebenen atomar gleich [z. B. (100) Steinsalz], wie für solche, bei denen sie atomar verschieden besetzt sind [z. B. (100) Kalkspat]. Das letztere würde sich im Diagramm Fig. 2 durch vertauschte Reihenfolge oder durch voll-

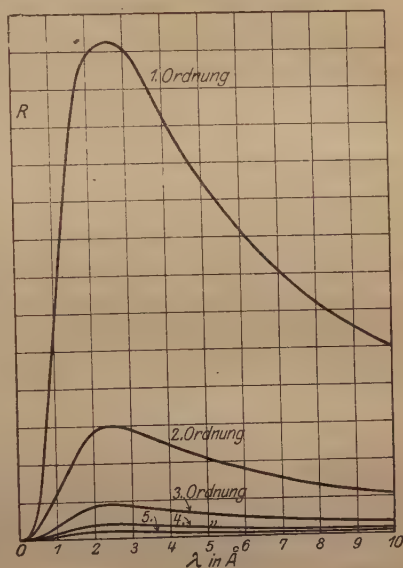


Fig. 2.

kommenes Fehlen der gewissen Ordnungen zukommenden Kurven [z. B. (111) Diamant, zweite Ordnung] zu erkennen geben.

4. Wie Debye¹⁾ gezeigt hat, ist außer der reflektierten Intensität, die der Bragg'schen Beziehung genügt, noch eine, durch die Wärmebewegung der Kristallatome bedingte, gleichmäßig zerstreute vorhanden. Da von ihr aber nur ein verschwindend kleiner Teil in die Ionisierungskammer Eintritt findet, darf diese vernachlässigt werden.

Die rechnerischen Grundlagen zur Ausschaltung des Spektrometerinflusses sind damit geschaffen.

III. Was können wir auf Grund der bisherigen Untersuchungen über den Einfluß des Spektrometerkristalls aussagen? Soll der Spektrometereinfluß ausgeschaltet werden, so ist die Kenntnis von $f(\lambda, n)$ erforderlich, und zwar für alle in Frage kommenden Wellenlängen und Ordnungen. Diese Funktion ist meines Wissens noch nicht untersucht worden. Die einzigen bis heute vor-

¹⁾ Debye, Ann. d. Phys. 43, 49, 1914.

liegenden Messungen des Reflexionsvermögens, aus denen wir in gewissen Grenzen auf den Verlauf von $f(\lambda, n)$ schließen können, sind die von Bragg¹⁾ am Steinsalz und von Davis und Stempel²⁾ am Kalkspat.

Bragg hat das Reflexionsvermögen des Steinsalzes bei der Wellenlänge $\lambda = 0,615 \text{ \AA}$ als Funktion des Glanzwinkels gemessen und gefunden, daß die Werte desselben für verschiedene Ordnungen und verschiedene Strukturflächen auf zwei glatten Kurven liegen. Die Kurve für stärkeres Reflexionsvermögen rührt von all denjenigen Reflexionen her, bei denen die an den Cl- und an den Na-Atomen reflektierten Wellen in Phase sind, so daß sich ihre Amplituden addieren. Die Kurve schwächeren Reflexionsvermögens bilden alle die Reflexionen, bei denen die reflektierten Wellen außer Phase sind, so daß sich ihre Amplituden subtrahieren. Bragg nimmt nun an, daß das Reflexionsvermögen des Cl-Atoms von einer Funktion F_{Cl} , das des Na-Atoms von einer Funktion F_{Na} abhängt, welche beide durch die Interferenz der streuenden Elektronen des Atoms bestimmt werden. Im ersten Falle setzt Bragg die Amplitude der reflektierten Strahlung proportional $F_{\text{Cl}} + F_{\text{Na}}$, im zweiten Falle proportional $F_{\text{Cl}} - F_{\text{Na}}$. Durch Bilden der halben Summe bzw. der halben Differenz erhält Bragg dann Werte, die F_{Cl} bzw. F_{Na} proportional sind.

Für das Reflexionsvermögen hat Bragg die theoretische Formel

$$R = \frac{N^2 \varepsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{4 \sin 2\varphi} \cdot \frac{\lambda^3}{\mu} \cdot F^2 \cdot e^{-B \sin^2 \varphi} \quad (7)$$

abgeleitet, wo

N die Zahl der Atome im Kubikzentimeter,

λ die Wellenlänge,

μ den Absorptionskoeffizienten,

φ den Glanzwinkel,

ε die Ladung des Elektrons,

m die Masse des Elektrons und

c die Lichtgeschwindigkeit

bedeuten. Die Exponentialfunktion ist der Debyeefaktor. Bragg hat B für NaCl experimentell zu 4,12 bestimmt. Indem Bragg die experimentell gefundenen Werte des Reflexionsvermögens mit dieser Formel vergleicht, findet er F_{Cl} und F_{Na} als Funktionen des Sinus des Glanzwinkels.

¹⁾ Bragg, James und Bosanquet, l. c.

²⁾ Davis und Stempel, Phys. Rev. (2) 17, 608, 1921, Nr. 5.

Nun hat Glocker¹⁾ die Theorie Debyes, nach der die von den einzelnen Elektronen des Atoms gestreuten Strahlen miteinander interferieren, auf Atommodelle mit mehreren ringförmigen und würfelförmigen Elektronenbahnen erweitert. Die Ergebnisse seiner Rechnungen hat er auf das NaCl angewendet, indem er beide Atome als ionisiert ansah, und hat sowohl für das ring- wie das würfelförmige Atommodell die Streufunktionen F_{Cl} und F_{Na} berechnet²⁾ und gezeigt, daß diese mit den von Bragg gefundenen ausgezeichnet übereinstimmen. Diese Übereinstimmung wird auch im Gebiete kleinster Glanzwinkel vortrefflich, wenn man die bei der Reflexion auftretende Absorptionsbande berücksichtigt³⁾.

Durch diese gute Übereinstimmung gewinnen sowohl die Glockerschen als die Braggsche Formel stark an Beweiskraft, und man wird sie heranziehen dürfen, um daraus, wenigstens als Näherung, das Reflexionsvermögen für andere Wellenlängen zu bestimmen.

Die von Glocker berechneten Formeln enthalten Glanzwinkel und Wellenlänge nur in der Form:

$$\frac{\sin \varphi}{\lambda}.$$

Ferner ist, wie Debye⁴⁾ gezeigt hat, der Exponent B umgekehrt proportional λ^2 . Also wird im Debyefaktor

$$B \sin^2 \varphi = C \left(\frac{\sin \varphi}{\lambda} \right)^2. \quad (8)$$

Vermöge der Braggschen Beziehung (1) ist nun

$$\frac{\sin \varphi}{\lambda} = \frac{n}{2d},$$

mithin auch

$$\frac{N^2 \varepsilon^4 d}{4 m^2 c^4} \cdot \frac{F^2 \cdot e^{-C \left(\frac{n}{2d} \right)^2}}{n} = A \cdot G(n) \quad (9)$$

eine Konstante für jede Ordnung n , so daß

$$R = A \frac{\lambda^2}{\mu} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\cos \varphi} \cdot G(n) \quad (10)$$

wird, wobei A ein Proportionalitätsfaktor ist.

Nimmt man nun für (100) Steinsalz den Wert $d = 2,814 \text{ \AA}$ an, setzt man in die Glockerschen Formeln die in seiner Rechnung bewährten Atomkonstanten ein, und bestimmt man aus dem von Bragg

¹⁾ Glocker, Ann. d. Phys. **64**, 560, 1921; ZS. f. Phys. **5**, 54, 1921.

²⁾ Derselbe, ZS. f. Phys. **5**, 389, 1921.

³⁾ Bragg, James und Bosanquet, Phil. Mag. **6**, 1, Juli 1921.

⁴⁾ Debye, Ann. d. Phys., l. c.

für $\lambda = 0,615 \text{ \AA}$ experimentell gefundenen $B = 4,12$ den für jede beliebige Wellenlänge gültigen Exponenten des Debye-faktors, so erhält man Tabelle 1. In Spalte 5 gibt sie die so errechneten Werte für $k \cdot G(n)$; zum Vergleich sind in Spalte 6 die von Bragg experimentell gefundenen und auf verschwindend kleine Glanzwinkel umgerechneten Werte gegeben.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
n	F^2	$e^{-0,0492 n^2}$	$\frac{F^2 \cdot e^{-0,0492 n^2}}{n}$	$k \cdot G(n)$ (berechnet)	$k \cdot G(n)$ (experimentell nach Bragg)
1	607	0,952	578	1	1
2	314	0,821	129	0,223	0,206
3	177	0,642	38	0,066	0,055
4	144	0,456	16,4	0,028	0,0099
5	137	0,293	7,9	0,014	0,0016

Im Vordergrund des Interesses stehen nun harte Strahlen, für die φ so klein ist, daß der Quotient $(1 + \cos^2 \varphi) : \cos \varphi$ praktisch konstant wird. Für sehr harte Strahlen ist also R proportional $\lambda^3 : \mu$. Für den Verlauf von R ist also die Abhängigkeit des μ von λ maßgebend.

Die neuesten Absorptionsmessungen für Frequenzen oberhalb der K -Serie sind von Hewlett [H]¹⁾ und von Richtmyer [R]²⁾ ausgeführt worden. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Stellenzahl Z	Element	Exponent von λ	$\frac{K}{Z^3} \cdot 10^3$	K	$\frac{\sigma}{\varrho}$	Forscher
1	H	4,5	—	—	0,309	H
3	Li	3	26,0	0,70	0,157	H
6	O	3	4,79	1,03	0,175	H
7	N	—	5,77	1,98	0,168	H
8	O	3	5,20	2,66	0,165	H
13	Al	3	5,71	12,5	0,173	H
13	Al	—	6,58	14,4	0,15	R
42	Mo	3	6,07	450	0,4	R
47	Ag	3	5,80	630	0,7	R

Nach ihnen läßt sich (außer für Wasserstoff) bei den untersuchten Elementen der Massenabsorptionskoeffizient durch die Formel

$$\frac{\mu}{\varrho} = K \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho}$$

¹⁾ Hewlett, Phys. Rev. (2) 17, 284, 1921; Phys. Ber. 2, 773, 1921.

²⁾ Richtmyer, Phys. Rev. (2) 17, 264, 1921, Nr. 2; Phys. Ber. 2, 644, 1921.

wiedergeben. Dann ist nach (10) für kleine Glanzwinkel

$$R = \frac{A}{\varrho K} \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho K}} \cdot G(n). \quad (11)$$

Um nun einen Überblick zu gewinnen, wie die Funktion $\lambda^3: \left(\lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho K} \right)$ verläuft, wurde der Absorptionskoeffizient μ nach dem Gesetz der additiven Absorption¹⁾ für die Kristalle Periklas, Steinsalz und Kaliumbromid berechnet. Hierzu wurde für $\frac{K}{Z^3} \cdot 10^3$ der aus Tabelle 2 unter Ausschluß von Li folgende Mittelwert 5,70 zugrunde gelegt, die Werte $\frac{\sigma}{\varrho}$ wurden interpoliert und die Atome als ionisiert angesehen. Dann erhält man für

Periklas, Mg O $\mu = (5,51 \cdot \lambda^3 + 0,17) \varrho = (\lambda^3 + 0,031) \varrho K$,
 Steinsalz, Na Cl $\mu = (22,5 \cdot \lambda^3 + 0,17) \varrho = (\lambda^3 + 0,0076) \varrho K$,
 Kaliumbromid, K Br . . $\mu = (188 \cdot \lambda^3 + 0,2) \varrho = (\lambda^3 + 0,0011) \varrho K$.

Setzt man bei Steinsalz $\varrho = 2,164$, so erhält man für die von Bragg²⁾ benutzte Wellenlänge $\lambda = 0,615 \text{ \AA}$ für μ den Wert 12,1 in genügender Übereinstimmung mit dem von Bragg experimentell gefundenen Werte 10,7.

Fig. 3 gibt den Verlauf von $\lambda^3: \left(\lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho K} \right)$, dem das Reflexionsvermögen proportional ist, für diese drei Kristalle. Außerdem ist die Hyperbel für $\frac{\sigma}{\varrho K} = 0$ hinzugefügt. Die in Fig. 2 dargestellte Funktionenschar $f(\lambda, n)$ ist die für Steinsalz mit Hilfe Tabelle 1, Spalte 5 in erster bis fünfter Ordnung berechnete.

Behnken³⁾ hat nun das kontinuierliche Spektrum am Steinsalz ausgemessen. Wir wollen den Spektrometereinfluß aus seiner bei 40,80 kV_{eff.} ~ 57,7 kV_{max.} aufgenommenen Kurve ausschalten. Es soll indessen im voraus betont werden, daß diese Reduktion nur einen Überblick gewähren kann, wie sich der Einfluß des Spektrometerkristalls etwa äußert; einen Anspruch, den wahren Verlauf wiederzugeben, kann sie nicht erheben, da hierfür die Funktion $f(\lambda, n)$ noch nicht genau genug festliegt. Immerhin wird sie in gewissen Grenzen den wahren Intensitätsverlauf besser annähern, als wenn man den Spektrometereinfluß überhaupt vernachlässigt.

¹⁾ Vgl. z. B. Glocker, Phys. ZS. **19**, 71, 1918.

²⁾ Bragg, James und Bosanquet, Phil. Mag. 1921, März, Nr. 243, S. 309.

³⁾ Behnken, ZS. f. Phys. **3**, 48, 1920.

Bei der Spannung 40,8 kV wird die *K*-Serie des Wolframs noch nicht angeregt; die *L*- und *M*-Serie befinden sich außerhalb des Beobachtungsgebietes, so daß in diesem keine charakteristische Strahlung auftritt.

Die Messung Behnkens ist in Fig. 4, Kurve 1, dargestellt¹⁾. Berücksichtigt man allein das Reflexionsvermögen, aber nicht, daß sich verschiedene Ordnungen überlagern, so erhält man Kurve 2. Berücksichtigt man auch die Überlagerung der verschiedenen Ordnungen, Kurve 3. Bei beiden Kurven erscheint das Maximum in

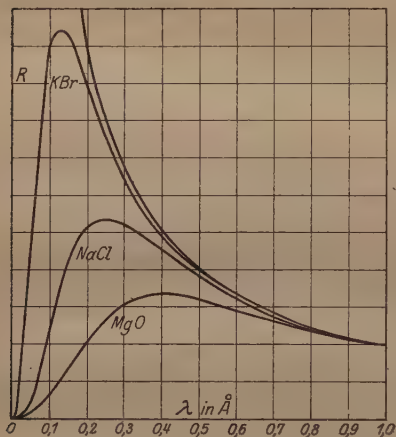


Fig. 3.

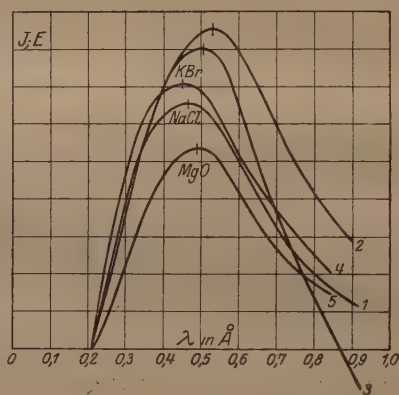


Fig. 4.

Richtung längerer Wellen verschoben. Dieser Effekt ist bei Kurve 3 kleiner als bei Kurve 2, da sich beide Einflüsse in entgegengesetztem Sinne äußern, solange $f(\lambda, n)$ in der Umgebung des Maximums mit zunehmender Wellenlänge steil abfällt. Kurve 3 zeigt nun im langwelligen Gebiete einen an sich widersinnigen Verlauf: die durch Reduktion gewonnene „wahre Intensität“ wird negativ. Auf diesen Punkt werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Wir wollen unsere Aufmerksamkeit indessen auf den Anstieg und auf die Verschiebung des Maximums lenken, daher von dem Verlauf der Kurve im langwelligen Gebiete zunächst absehen und annehmen, die reduzierte Kurve stelle wirklich den wahren Intensitätsverlauf dar. Als dann erscheint das Maximum der gemessenen Kurve

¹⁾ Die von Behnken aufgenommene Kurve zeigt im Original ein zweites Maximum, das er durch die Überlagerung der zweiten Ordnung erklärt. Aber nach einer späteren Angabe (ZS. f. Phys. 4, 252, 1921, Anm.) ist das durch einen Justierfehler vorgetäuscht; die Kurve wurde dementsprechend sinngemäß ergänzt.

nach der kurzwelligen Seite verschoben, der Anstieg leicht ins Konkave nach oben gekrümmt.

Wir wollen nun sehen, wie die gemessene Kurve voraussichtlich erscheinen würde, wenn der Spektrometerkristall KBr oder MgO wäre, und zwar ebenfalls bei Reflexion an den (100) Ebenen.

Bei der geringen Genauigkeit, die diese Betrachtungen beanspruchen dürfen, können wir annehmen, daß bei diesen Kristallen, die nach Bestimmungen von Hull¹⁾, Wyckoff²⁾ und Glocker³⁾ die gleiche Struktur wie Steinsalz besitzen, die Reflexionsintensitäten für die verschiedenen Ordnungen in demselben Verhältnis stehen wie beim NaCl, daß also für sie ebenfalls Spalte 5 der Tabelle 1 gilt. Denn nach der Theorie Braggs, auf der seine Kristallstrukturanalyse beruht, ist das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Ordnungen nur durch die atomare Besetzung und durch den Abstand der aufeinander folgenden Gitterebenen bestimmt, aber unabhängig von der Wellenlänge. Der Vergleich von Spalte 5 und 6 der Tabelle 1 bestätigt, daß das als erste Näherung gilt.

Durch Reduktion der Kurve 3, die als dem wahren Intensitätsverlauf entsprechend angesehen werden soll, erhalten wir Kurve 4 für KBr und Kurve 5 für MgO.

Die Ordinaten aller Kurven sind in beliebigem und verschiedenem Maßstabe gezeichnet, damit man Einzelheiten besser unterscheiden kann.

Alle drei Kurven zeigen übereinstimmend, daß infolge des Spektrometerkristalleinflusses das Maximum bei der Messung zu weit nach dem kurzwelligen Ende verschoben erscheint, und zwar um so mehr, je schweratomiger der Kristall ist. Beim KBr, das die schwersten Atome enthält, beträgt diese Verschiebung — nach Wellenlängen gemessen — 25 Proz. der Grenzwellenlänge. Die geringste Maximumverschiebung zeigt das leichtatomige MgO. Ferner ist der Anstieg der Kurven gekrümmt. Diese Krümmung kann indessen konvex (KBr) oder konkav (MgO) nach oben sein.

Den Grund dafür, daß die reduzierte Intensität für lange Wellen negative Werte annimmt, wird man zunächst darin suchen, daß die experimentellen Grundlagen im vorliegenden Falle für die Reduktion noch völlig unzureichend sind. Und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die experimentellen Grundlagen zur Bestimmung von $f(\lambda, n)$ sind von Bragg an einem anderen Steinsalzkristall gewonnen worden

¹⁾ Hull, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1168, 1919; Niggli, ZS. f. Krist. **56**, 1, 115, 1921.

²⁾ Wyckoff, Sill. Journ. (5) **1**, 138, 1921, Nr. 2; Phys. Ber. **2**, 740, 1921.

³⁾ Glocker, Ann. d. Phys. **47**, 377, 1915.

und nicht an dem, mit dem das kontinuierliche Spektrum von Behnken ausgemessen wurde. Bragg hat aber nur nach sehr sorgsamer Vorbereitung der Kristalle — z. B. Abschleifen bis auf 1 mm Tiefe unter die Spaltfläche — reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Es wird daher kaum zu erwarten sein, daß an dem Steinsalzkrystall Behnkens dieselben Verhältnisse vorgelegen haben.

2. Die Messungen Braggs umfassen nur das Gebiet zwischen $\sin \varphi = 0,109$ und $0,543$ ($\sim 0,6$ bis 3 \AA), während sich die Kurve Behnkens von etwa $0,2$ bis 1 \AA erstreckt. Die Messung Braggs muß also extrapoliert werden.

3. Bragg hat seine Messungen nur bei $\lambda = 0,615 \text{ \AA}$ ausgeführt; der Verlauf von $f(\lambda, n)$ für andere Wellenlängen muß auf dem Umwege über die Theorie gewonnen werden, die zwar für $\lambda = 0,615 \text{ \AA}$ die Messungen Braggs bestätigt; für andere Wellenlängen könnten sich aber vorerst noch unkontrollierbare Abweichungen zeigen.

4. Für den Verlauf von $f(\lambda, n)$ ist die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge von großer Wichtigkeit. Um eine Annäherung zu finden, wurden die Absorptionskoeffizienten anderer Elemente interpoliert. Bragg¹⁾ hat nun aber gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient bei Durchstrahlung oder bei Reflexion eines Steinsalzkrystalls unter dem Glanzwinkel um 50 Proz. größer ist als der normale, da zu jenen noch ein „Extinktionskoeffizient“ hinzutritt. Gerade die Berücksichtigung dieses Umstandes bedingt aber erst — wie oben erwähnt — die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im kurzwelligen Gebiete. Über die Abhängigkeit dieses Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge liegen bis heute noch keine Messungen vor, und aus diesem Grunde wurde er vollkommen vernachlässigt.

Die einfachste Annahme, um das Negativwerden der Intensität zu vermeiden, wäre die, daß die Reflexionsintensität der höheren Ordnungen kleinere Werte besitzt, als die hier in Rechnung gesetzte Spalte 5 der Tabelle 1 angibt. Hierfür spricht der Umstand, daß die aus Braggs Messungen gewonnenen Werte der Spalte 6 sämtlich kleiner sind, obgleich auch diese noch nicht ausreichen, um das Negativwerden zu unterdrücken. Immerhin ließe sich dieses durch Annahme hinreichend kleiner Werte erreichen. Um so mehr nähert sich aber die Kurve 3 der Kurve 2 (Fig. 4); d. h. um so stärker tritt der Effekt der Maximumverschiebung hervor.

¹⁾ Bragg, James und Bosanquet, Phil. Mag. 42, 1, 1921.

Aus diesem Grunde dürften die Betrachtungen über die Verschiedenheiten im Einfluß verschiedener Kristalle ihre Gültigkeit behalten, ja der Einfluß dürfte in Wirklichkeit noch stärker sein.

Es wäre nun zu erwarten, daß durch experimentelle Bestimmung von $f(\lambda, n)$ für den Spektrometerkristall selbst der wahre Intensitätsverlauf gewonnen und das widersinnige Sinken der reduzierten Intensität unter Null vermieden werden kann.

Es haben nun neuerdings Davis und Stempel¹⁾ das Reflexionsvermögen mehrerer Kalkspatkristalle für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Unter diesen Kristallen befand sich ein Exemplar, an dem etwa drei Jahre früher Ulrey²⁾ das kontinuierliche Röntgenspektrum

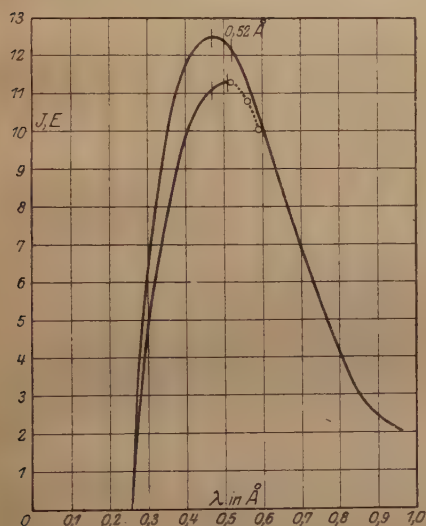


Fig. 5.

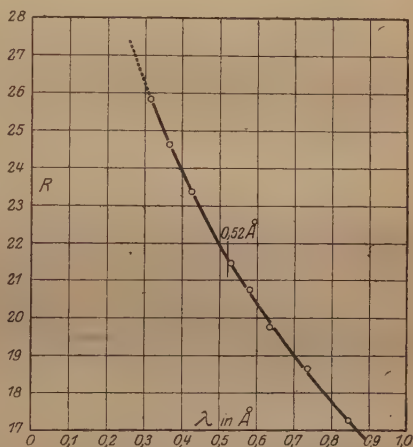


Fig. 6.

ausgemessen hat (Fig. 5, obere Kurve). Wir wollen sehen, welche Schlüsse sich aus den Messungen dieser Forscher auf die wahre Intensitätsverteilung ziehen lassen.

In beiden Fällen wurde mit 50 kV konstanter Röhrenspannung und Coolidgerohr mit Wolframantikathode gearbeitet. Zur Bestimmung des Reflexionsvermögens gingen Davis und Stempel nun in der Weise vor, daß sie mit Hilfe eines Kalkspatkristalls aus dem kontinuierlichen Spektrum einen schmalen Spektralbereich $\Delta\lambda$ absonderten. Die Intensität E dieser bereits einmal reflektierten Strahlung wurde ionometrisch gemessen. Nach abermaliger Reflexion an dem von

¹⁾ Davis und Stempel, Phys. Rev. (2) **17**, 608, 1921, Nr. 5.

²⁾ Ulrey, ebenda (2) **11**, 401, 1918.

Ulrey benutzten, dem ersten parallel gestellten Kalkspat wurde die Intensität J wiederum gemessen und mit E verglichen. Auf diese Weise wurde das Reflexionsvermögen $J:E$ für den Wellenbereich 0,317 bis 0,842 Å bestimmt (Fig. 6).

Leider gibt die Kurve von Davis und Stempel das Reflexionsvermögen aber nur bis 0,52 Å richtig wieder. Denn da sie ihre Intensität dem kontinuierlichen Spektrum bei 50 kV entnahmen, für welche die Grenzwellenlänge bei 0,26 Å liegt, so haben sie für längere Wellenlängen als 0,52 Å nicht mehr mit praktisch monochromatischem Licht, sondern wegen der übergelagerten höheren Ordnungen mit einem Strahlengemisch gearbeitet. Um einen Überschlag über die Gültigkeit der Davis und Stempelschen Kurve zu erhalten, wollen wir die Zusammensetzung dieses Strahlengemisches bei 0,78 Å, wo die dritte Ordnung gerade noch nicht auftritt, prüfen.

Wegen der Übereinstimmung der wesentlichen Faktoren — Wolframantikathode und 50 kV Gleichspannung — dürfen wir annehmen, daß die von Ulrey gemessene Kurve diejenige Intensität darstellt, die bei Davis und Stempel nach einmaliger Reflexion herrschte und auf den zweiten, Ulreyschen Kalkspat fiel. Wir nehmen nun wieder an, daß in dem hier in Frage kommenden Wellenlängenbereich die von Bragg für verschiedene Ordnungen derselben Wellenlänge gemessenen Intensitätsverhältnisse gelten. Bragg¹⁾ bestimmte für Kalkspat: $J_1:J_2 = 1:0,2$. Wie aus der Ulreyschen Kurve folgt, wird bei Stempel und Davis die Wellenlänge 0,39 Å die Intensität 11,4 besessen haben; ihrer zweiten Ordnung ist also die Intensität $11,4 \times 0,2 = 2,28$ zuzuschreiben. Aus Ulreys Kurve folgt weiterhin, daß die Intensität des Strahlengemisches, das Davis und Stempel an der mit „0,78 Å“ bezeichneten Stelle maßen, 4,6 betrug. Mithin setzte sich das Strahlengemisch an dieser Stelle zu 50 Proz. aus der angegebenen Wellenlänge 0,78 Å, zu 50 Proz. aber aus der Wellenlänge 0,39 Å in zweiter Ordnung zusammen. Ihre Kurve ist also für längere Wellenlängen als 0,52 Å nicht zur Reduktion der Ulreyschen Kurven brauchbar.

Wesentlich für die vorliegende Betrachtung ist, daß das Maximum, auch nach der Reduktion (Fig. 5, untere Kurve), gerade an der zulässigen Grenze liegt. Seine Verschiebung in Richtung längerer Wellen um etwa 15 Proz. der Grenzwellenlänge scheint daher ziemlich richtig zu sein und ist in gleichem Sinne wie bei den oben behandelten Kristallen gerichtet.

¹⁾ Vgl. Marx, Handbuch der Radiologie, 5. Teil, S. 574.

Durch die Versuche von Davis und Stempel ist erwiesen, daß das Reflexionsvermögen von Kristallen auch in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge, je nach der Vorbehandlung der Kristalle, verschieden ist. Es ist daher sehr wohl möglich, daß in Einzelfällen weit größere Verschiebungen des Maximums auftreten können, als im vorliegenden Falle. Da drei Jahre zwischen den Messungen von Ulrey und denen von Davis und Stempel liegen, kann auch die aus diesen folgende Maximumverschiebung von 15 Proz. der Grenzwellenlänge keineswegs Anspruch auf Genauigkeit erheben.

Diese Darlegungen zeigen, daß es für die genaue Ausmessung des kontinuierlichen Spektrums erforderlich ist, das Reflexionsvermögen des Spektrometerkristalls für alle in Frage kommenden Wellenlängen und Ordnungen zu bestimmen.

Da die diskutierten Kurven trotz der verschiedenen Annahmen, die aus Mangel an hinreichendem Versuchsmaterial gemacht werden mußten, übereinstimmend eine Verschiebung des Maximums in Richtung längerer Wellenlängen und in mehreren Fällen eine Änderung der Kurvenform zeigen, so können alle theoretischen Folgerungen, die die Lage des Maximums der Kurven zur Grenzwellenlänge oder zur angelegten Spannung in Beziehung setzen, oder an den Anstieg der Kurven anknüpfen, oder auch auf die Integration der Kurven zurückgreifen, nur Näherungen liefern. Bei einer Auswertung aufgenommener Intensitätskurven, die Anspruch auf Genauigkeit erhebt, darf der Einfluß des Spektrometerkristalls nicht unberücksichtigt bleiben.

Zusammenfassung.

1. Wird die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Röntgenspektrums mit Hilfe eines Spektrometers als Funktion der Wellenlänge aufgenommen, so muß der entstellende Einfluß des Spektrometerkristalls auf den Verlauf dieser Funktion eliminiert werden.

2. Der Einfluß des Spektrometerkristalls äußert sich bei Anwendung hinreichender Vorsicht nur in der Überlagerung der verschiedenen Ordnungen verschiedener Wellenlängen und in der Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge λ und der Ordnung n ; $R = f(\lambda, n)$.

3. Für eine für den benutzten Spektrometerkristall bekannte Funktion $f(\lambda, n)$ wird ein Rechenverfahren zur Eliminierung dieses Einflusses angegeben.

4. Um einen Überblick zu gewinnen, wie sich dieser Einfluß äußert, wird eine Aufnahme des kontinuierlichen Spektrums am Steinsalz von Behnken und am Kalkspat von Ulrey reduziert.

5. Die Reduktion kann in den vorliegenden Fällen keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da aus Mangel an hinreichenden experimentellen Grundlagen vereinfachende Annahmen gemacht werden müssen.

6. Die reduzierten Kurven zeigen alsdann: eine Verschiebung des Maximums in Richtung längerer Wellenlängen; Veränderungen in Form und Verlauf der Kurven.

7. Durch Ausmessung des Reflexionsvermögens an dem Kristall selbst, der zur Aufnahme des kontinuierlichen Spektrums dienen soll, und zwar für alle fraglichen Wellenlängen und Ordnungen, wird die Eliminierung des Spektrometereinflusses exakt.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität.

Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Mischungen von Quecksilberisotopen.

Von W. Jaeger und H. v. Steinwehr in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. September 1921.)

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn G. v. Hevesy in Kopenhagen wurden der Reichsanstalt zwei verschiedene Gemische von Quecksilberisotopen zur Verfügung gestellt, die sich in der Dichte um etwa 0,3 Promille unterscheiden. Für die Definition der Ohmrohre kommt sowohl die Dichte (für die Auswägung der Ohmrohre) als die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers in Betracht, so daß die Möglichkeit des Vorkommens von verschiedenen Gemischen der verschiedenen (wenigstens fünf) Quecksilberisotopen¹⁾ für die Herstellung der Widerstandseinheit von Bedeutung ist. Daher erschien es erwünscht, auch die Leitfähigkeit der verschiedenen Gemische mit möglicher Genauigkeit zu ermitteln. Erschwert werden die Messungen durch den Umstand, daß nur geringe Mengen (etwa 1 ccm) der Gemische zur Verfügung standen.

Auf Wunsch von Herrn v. Hevesy haben wir die Dichte der beiden Gemische, von denen das eine schwerer, das andere leichter als gewöhnliches Quecksilber ist, nochmals ermittelt. Wir fanden für das leichtere Quecksilber einen Unterschied von 0,2 Promille, für das schwerere einen solchen von 0,11 Promille, so daß die Differenz beider im Betrage von 0,31 Promille mit der von Herrn v. Hevesy brieflich angegebenen Differenz übereinstimmt.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde das Quecksilber in eine U-förmige Kapillare K mit kugelförmigen Endgefäßen G_1 , G_2 von etwa 7 mm Durchmesser, in welche Substanzen (P) aus Platin eingeschmolzen waren, gebracht (siehe Figur). Wegen der der Röhrenwand anhaftenden Luftschicht ist es notwendig, die Füllungen (wie bei der Herstellung der Ohmnormalen) im Vakuum vorzunehmen. Dabei mußte der Apparat so konstruiert werden, daß eine Neufüllung der Kapillare mit demselben Quecksilber stattfinden konnte, ohne daß der Apparat neu ausgepumpt zu werden brauchte. Zu diesem Zwecke diente ein seitlicher Ansatz A , in den vor dem

¹⁾ F. W. Aston, Phil. Mag. (6) 39, 624, 1920.

Auspumpen das Quecksilber durch das noch offene Ansatzrohr R eingefüllt wurde. Das Rohr wurde an eine Vollmersche Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschmolzen, auf beginnendes Röntgenvakuum gebracht und sodann abgeschmolzen. Durch Umkehren des Apparates gelangte dann das Quecksilber in die Kapillare und füllte das

oben zugeschmolzene Gefäß G_2 vollständig aus. Zwischen das Gefäß G_1 und das Verbindungsrohr V war noch eine kurze Kapillare k eingeschaltet, die das überschüssige Quecksilber aufnahm. Diese Maßnahme erschien zur genaueren Definition des Widerstandes erwünscht.

Der Apparat wurde zur Messung in ein 4 Liter fassendes, mit Petroleum gefülltes Dewargefäß bis über die Endgefäße (G) eingetaucht. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur vorgenommen; zur Temperaturbestimmung, die auf $\frac{1}{1000}$ Grad ausgeführt wurde, diente einerseits ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Einschlußthermometer von Richter, das mit einem Mikrometerfernrohr abgelesen wurde, andererseits ein Beckmannsches Thermometer von etwa 4 cm Gradlänge (in $\frac{1}{100}$ Grade geteilt). Die Angaben beider Thermometer wurden gemittelt (siehe Tabelle). Um das Petroleum gut durchzurühren, wurde vor jeder Messung Luft hindurchgeblasen.

Die Widerstandsmessung geschah mittels des Differentialgalvanometers nach der Methode des übergreifenden Nebenschlusses von Kohlrausch¹⁾. Der Widerstand des Quecksilbers in der Kapillare betrug etwas weniger als $\frac{1}{2}$ Ohm. Als Vergleichswiderstand diente eine Büchse von $\frac{1}{2}$ Ohm (legal), zu der ein Nebenschluß von 11 Ohm (Büchse von 10 und von 1 Ohm) gelegt war. Diese Büchsen befanden sich in Petroleum, dessen Temperatur gemessen und

berücksichtigt wurde. Zu dem Büchsenwiderstand von 0,477 2160 Ohm (bei 18°; Temperaturkoeffizient $+9 \times 10^{-6}$) wurde zur genauen Abgleichung des Widerstandes ein Kurbelrheostat als Nebenschluß gelegt. Der genaue Wert des Nebenschlusses wurde durch Interpolation



¹⁾ ZS. f. Instrkde. 24, 288, 1904.

zwischen den Reziproken zweier Nebenschlüsse ermittelt, die den richtigen Wert einschlossen. Die Meßstromstärke betrug 0,005 Amp.; als Galvanometer diente ein differential gewickeltes Kugelpanzergalvanometer. Die Empfindlichkeit der Messung betrug etwa 2×10^{-6} des Widerstandswertes für einen Skalenteil Ausschlag.

Im folgenden ist das Beispiel einer Messung gegeben.

$N_1 = 175 \text{ Ohm}$	$N_2 = 185 \text{ Ohm}$
$1/N_1 = 5714,3 \cdot 10^{-6}$	$1/N_2 = 5405,4 \cdot 10^{-6}$
$A \begin{cases} \text{I} \cdot \cdot \cdot \cdot 447 \\ \text{II} \cdot \cdot \cdot \cdot 480 \\ \hline - 33 \end{cases}$	$\begin{array}{r} 488 \\ 440 \\ \hline + 48 \end{array}$
$B \begin{cases} \text{I} \cdot \cdot \cdot \cdot 387 \\ \text{II} \cdot \cdot \cdot \cdot 360 \\ \hline - 27 \end{cases}$	$\begin{array}{r} 354 \\ 393 \\ \hline + 39 \end{array}$
Mittel: $\alpha_1 = -30$	$\alpha_2 = +43_5$

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_2} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \left(\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2} \right)$$

$$= \left(5405 + \frac{43,5}{73,5} \cdot 309 \right) \cdot 10^{-6} = 5588 \cdot 10^{-6}.$$

In diesem Beispiel sind N_1 und N_2 die beiden Nebenschlüsse, zwischen denen interpoliert wurde; unter diesen sind die reziproken Werte derselben angegeben. I und II bedeuten die beiden Stellungen des Kommutators¹⁾; die Zahlen 447 usw. sind die Einstellungen des Galvanometers, durch deren Kombination (I—II) sich der zu dem Nebenschlusse gehörende Ausschlag ergibt. Zwischen den beiden Messungen A und B ist der Hauptstrom kommutiert worden. Die Ausschläge von A und B sind zu Mittelwerten α_1 und α_2 zusammengefaßt, die in der oben angegebenen Weise zur Interpolation benutzt wurden. In dieser Art sind stets zwei Messungen hintereinander ausgeführt worden, die auf wenige Milliontel übereinstimmten. Der so erhaltene Mittelwert für den reziproken Nebenschluß wurde zu dem reziproken Werte des Büchsenwiderstandes addiert und der hieraus berechnete Gesamtwiderstand noch für die Temperatur der Büchsen korrigiert.

In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Beobachtungen zusammengestellt. Neben der Temperatur t des Bades (Mittel der beiden Thermometerangaben) ist die Differenz Δt angegeben, um welche sich die Temperatur des Einschlußthermometers von dem

¹⁾ l. c., S. 290.

Mittel zwischen den Angaben dieses Thermometers und demjenigen des Beckmannschen Thermometers unterscheidet; die Unterschiede betragen nur wenige $\frac{1}{1000}$ Grade. Unter W_t sind die direkt beobachteten Widerstände des Quecksilbers angegeben. Die Messungen unter 1 für das normale Quecksilber wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen, um den scheinbaren Temperaturkoeffizienten der Widerstandsänderung des Quecksilbers zum Zwecke der Reduktion aller Beobachtungen auf eine Temperatur von 17° zu bestimmen. Es ergab sich $W_t = 0,475\,5987_4 + 4,2696 \times 10^{-4} (t - 17^\circ)$.

Datum	t Grad	Δt	W_t	W_{17}	Δ 10 ⁻⁶
1. Normales Quecksilber.					
18. Juni 1921	17,853	— 4	0,475 9605	0,475 5961	— 5
"	17,810	0	9446	5987 ₅	0
"	17,804 ₅	— 1 ₅	9436	6001	+ 3
"	17,802 ₅	— 2 ₅	9404 ₅	5978	— 2
"	17,802 ₅	— 1 ₅	9412 ₅	5986	— 0 ₅
20. Juni 1921	16,920 ₅	+ 1	5648	5987 ₅	0
"	16,893 ₅	+ 2	5540 ₅	5995	+ 1 ₅
"	16,871 ₅	+ 1 ₅	5420 ₅	5969	— 3 ₅
"	17,416	+ 1	7771 ₅	5994 ₅	+ 1 ₅
"	17,389 ₅	0	7677	6014	+ 5 ₅
21. Juni 1921	16,016 ₅	+ 2 ₅	1779	5978	— 2
"	16,001 ₅	+ 1 ₅	1726	5989	+ 0 ₅
"	16,001	+ 1	1726 ₅	5992	+ 1
			Mittel: 0,475 5987 ₅		
2. Quecksilber von größerer Dichte.					
23. Juni 1921	15,922	+ 1 ₅	0,475 1383	0,475 5985 ₅	— 4
"	15,923 ₅	+ 0 ₅	1410	6006	0
24. Juni 1921	15,991	0	1681 ₅	5989 ₅	— 3 ₅
"	15,982	0	1697	6049 ₅	+ 7 ₅
"	15,981	— 0 ₅	1671	6021 ₅	+ 3
25. Juni 1921	16,205	+ 1 ₅	2602	5996 ₅	— 2
"	16,162 ₅	+ 2 ₅	2426 ₅	6002 ₅	— 1
			Mittel: 0,475 6006 ₅		
3. Quecksilber von kleinerer Dichte.					
27. Juni 1921	16,972	— 0 ₅	0,475 5863	0,475 5982 ₅	+ 1 ₅
"	17,030 ₅	0	6104	5974	0
"	17,085 ₅	— 1	6331 ₅	5966 ₅	— 1 ₅
"	17,462	— 1 ₅	7906 ₅	5934	— 8
"	17,494	— 3	8093	5984	+ 2
"	17,524 ₅	— 1 ₅	8231 ₅	5992	+ 3 ₅
"	17,557	— 1 ₅	8370 ₅	5992 ₅	+ 3
			Mittel: 0,475 5975		

Mittels des Temperaturkoeffizienten $4,2696 \times 10^{-4}$ Ohm/Grad (entsprechend $0,8977 \times 10^{-3}$ des Wertes) wurden sämtliche Messungen auf 17° reduziert. Die so erhaltenen Werte sind unter W_{17} aufgeführt.

Jede Serie wurde dann für sich gemittelt; die Abweichungen der Werte W_{17} von den Mittelwerten sind unter Δ in Milliontel des Wertes angegeben. Unter Beachtung des Umstandes, daß $\frac{1}{1000}$ Grad etwa 10^{-6} des Widerstandes entspricht, zeigen die Messungen eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung.

Die in der Tabelle mit Klammern zusammengefaßten Beobachtungen sind mit ein und derselben Füllung vorgenommen, bei allen übrigen Messungen war die Kapillare auf die oben angegebene Weise entleert und neu gefüllt worden. Die Beobachtungen zeigen, daß die verschiedenen Füllungen auf wenige Milliontel übereinstimmen. Da die Kapillare einen Durchmesser von etwa $\frac{1}{2}$ mm besitzt, so muß sich das Quecksilber bis auf $0,25 \times 10^{-6}$ mm (gleich $\frac{1}{4} \mu\mu$) in derselben Weise an die Wandung der Kapillare anlegen, wenn der Unterschied nicht mehr als $\frac{1}{1.000.000}$ des Widerstandswertes betragen soll. Es ist erstaunlich, daß eine solch exakte Raumerfüllung der Kapillare durch das Quecksilber stattfindet.

Als Endresultat der Messungen ergibt sich aus der oben stehenden Tabelle für die Widerstandswerte der verschiedenen Gemische:

	W_{17}	Δ 10 ⁻⁶
Quecksilber von kleinerer Dichte	0,475 5975	- 3
" " normaler " 	5987 ₅	0
" " größerer " 	6006 ₅	+ 3

Die Unterschiede Δ der verschiedenen Quecksilbersorten (Abweichungen im Mittel in Millionteln des Wertes) liegen so nahe an der Grenze der Beobachtungsfehler, daß die gefundenen Abweichungen kaum als reell angesehen werden können. Falls es gelingen sollte, die Trennung der Isotopen noch weiter zu treiben, könnte die Frage, ob Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit vorhanden sind, vielleicht mit noch größerer Sicherheit entschieden werden. Nach den Anschauungen, die man sich über die Konstitution der Isotopen gebildet hat, wäre ein Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit allerdings nicht zu erwarten.

Das Gitter des Magnesiumoxyds.

Von Walther Gerlach und Otto Pauli.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1921.)

1. Untersuchungen über das Gitter des regulären Magnesiumoxyds liegen vor von W. P. Davey und E. O. Hoffman¹⁾, E. Schiebold²⁾, R. W. G. Wyckhoff³⁾. (Davey und Hoffman nach Debye-Scherrermethode, Schiebold nach eigener, Wyckhoff nach Laue.) Anlässlich von in Bälde zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Gitter der Erdalkalioxyde, deren Kenntnis zur Prüfung der elektrostatischen Gittertheorie, wie der eine von uns gemeinsam mit M. Born⁴⁾ kürzlich gezeigt hat, von besonderem Interesse ist, haben wir auch das Gitter von Magnesiumoxyd, MgO , mit der Debye-Scherrermethode und einigen Abänderungen derselben neu bestimmt. Über die Einzelheiten der gesamten Untersuchungsbedingungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden⁵⁾. Es wurde mit einer Metallröhre, ähnlich der von A. Hadding⁶⁾ angegebenen, und zwei verschieden gebauten Kameras gearbeitet. Die zahlenmäßigen Ergebnisse wurden aus vier Aufnahmen gewonnen.

2. Aufnahme I. Kamera 1. MgO , fein gepulvert aus einem Schmelzfluß, den uns die Gold- und Silberscheideanstalt freundlichst überließ. Rundes Stäbchen in Zigarettenpapier gepreßt, 2 mm Durchmesser. Strahlendurchmesser 2 mm. Exposition 4 Stdn.

Aufnahme II. Kamera 2. MgO -Pulver, sehr fein, aus $MgCO_3$ durch Glühen hergestellt — für die Herstellung danken wir den Herren Kollegen Hahn und Speyer —, geprüft auf H_2O - und CO_2 -Freiheit. Rundes Stäbchen, 2 mm Durchmesser, mit Paraffin umgossen zur Vermeidung von H_2O - und CO_2 -Aufnahme aus der Luft während der Aufnahme. 4 Stdn. Exposition. Prüfung, daß das Material auch nach der Aufnahme kein H_2O und CO_2 enthält.

Aufnahme III. Kamera 2. Material wie Aufnahme I, Pulver mit einzelnen größeren Körnern. Plättchen aus Pulver lose gepreßt zwischen Seidenpapier, $\frac{1}{2}$ mm dick, 5 mm Durchmesser, unter 45° zum Einfallsstrahl. Strahlenblende 2 mm Durchmesser, Aufnahme mit Verstärkungsschirm (Gehlerfolie). 2 Stdn. Exposition.

¹⁾ W. P. Davey und E. O. Hoffman, Phys. Rev. (2) **15**, 333, 1920.

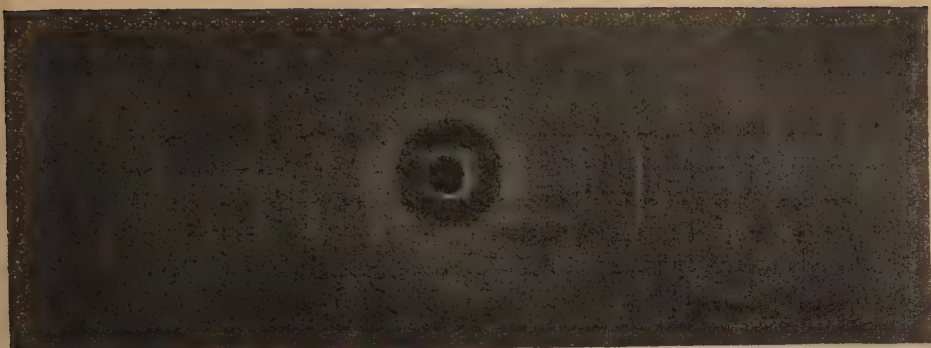
²⁾ Schiebold, Vortrag Göttingen, Mineralogische Gesellschaft, April 1921.

³⁾ R. W. G. Wyckhoff, Sil. Journ. (5) **1**, 138, 1921.

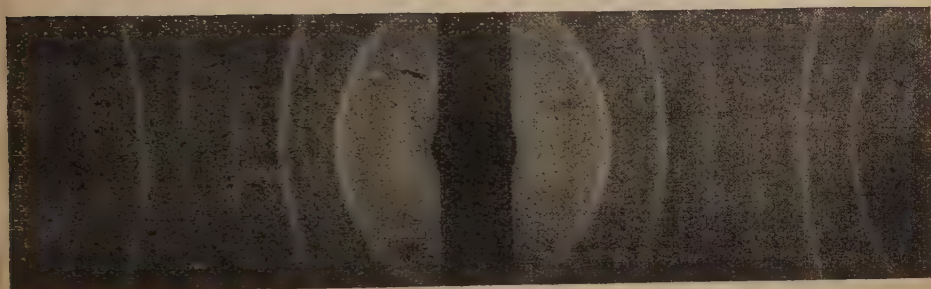
⁴⁾ M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.

⁵⁾ Von O. Pauli in der Nigglichschen Zeitschrift für Kristallographie.

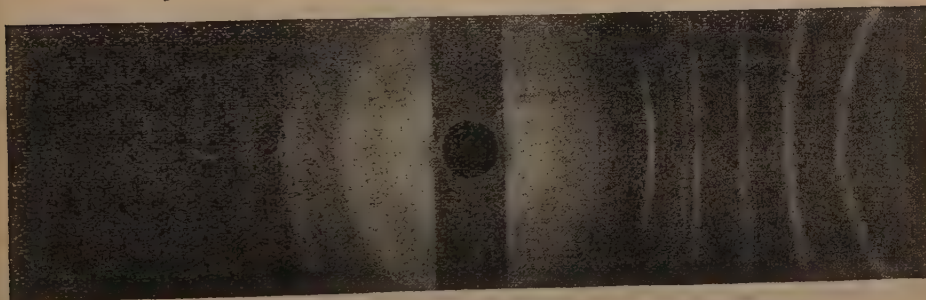
⁶⁾ A. Hadding, ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.



Aufnahme I.



Aufnahme II.



Aufnahme III.



Aufnahme IV.

Aufnahme IV. Kamera 1. Material wie III. Plättchen 1 mm dick und breit, 4 mm lang, senkrecht zum Einfallsstrahl. Strahlenblende, nach einem Vorschlag von Herrn Madelung, Spalt 1 mm breit, 4 mm lang. Aufnahme mit Verstärkungsschirm, $1\frac{1}{2}$ Stdn. Exposition.

Hierzu ist zu bemerken: die Verwendung nicht zu fein gepulverten Materials hat den Vorteil, daß schwache Linien besser erkannt werden können; größere, gerade unter dem Glanzwinkel liegende Kriställchen reflektieren nach einer Stelle, so daß an dieser die aus Debye-Scherrer-Si-Aufnahmen bekannten intensiven scharfen Flecken erzeugt werden¹⁾, aus denen sich unschwer der Verlauf der ganzen Kurve konstruieren läßt. Aufnahme 3 gibt einen Winkelbereich, welcher auf der Seite des einfallenden Strahles liegt und dessen Größe von dem Einfallswinkel abhängig ist, ganz überwiegend bevorzugt wieder. Aufnahme 4 liefert, entsprechend der Stellung der Plättchenebene \perp zum Einfallsstrahl, stark bevorzugt die nach großen Winkeln (also rückwärts) reflektierten Strahlen. Die starke Absorption in der Schicht des Stäbchens, die aus diesen Aufnahmen folgt, beweist die Berechtigung für die unter 4 an Aufnahmen I und II anzubringende Korrektur. Hingewiesen sei auf die überaus starke Verbreiterung der durch die Pulverplatte bei Aufnahme 3 hindurchgegangenen Reflexionen (linke Seite des Films).

3. Wir geben zunächst in Tabelle 1 ein Beispiel für die Genauigkeit, mit der wir die Aufnahmen, trotz der relativ breiten Linien, durch Abgreifen mit dem Zirkel oder direktes Auflegen eines guten, in 0,5 mm geteilten Lineals ausmessen konnten. Die erste Horizontalreihe gibt die geschätzte Intensität der Linie (*s* schwach, *ms* mittelschwach, *mst* mittelstark, *st* stark), die zweite Zeile die in drei zeitlich auseinanderliegenden Messungen erhaltenen Abstände der Linien von der Mitte (= halber Abstand symmetrisch liegender Linien rechts und links) in Millimetern.

Tabelle 1.

<i>s</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>ms</i>	<i>st</i>	<i>ss</i>	<i>st</i>	<i>mst</i>	<i>st</i>
18,1	19,9	22,25	25,3	28,3	31,35	35,3	42,15	48,8
17,75	19,9	22,15	25,3	28,3	31,35	35,4	42,0	48,8
17,85	19,55	—	25,1	28,1	—	35,15	41,95	48,5
usw.								

4. Die gemessenen Abstände der Linien wurden auf Winkelgrade umgerechnet und in doppelter Beziehung korrigiert. Unter der An-

¹⁾ P. Debye u. P. Scherrer, Göttinger Nachr. 1916, 1, s. Bild 3 der Tafel.

nahme, daß ganz überwiegend die Reflexion in der oberen Flächenschicht des Stäbchens zum Bild beiträgt, ist der aus dem gemessenen

Abstand a berechnete Winkel $\delta' = \frac{360^\circ \cdot a}{2\pi R}$ (R = Radius des Films)

zur Reduktion auf Reflexion in der Mittelachse des Films um $r 2(1 + \cos \delta')$ zu verkleinern (r = Radius des Stäbchens). Eine zweite Korrektur ist wegen des Öffnungswinkels des Strahlenbündels erforderlich, welcher bei Aufnahmen I bis III sich aus dem Abstand Antikathodenblende—Blende vor dem Stäbchen und den Größen dieser Diaphragmen zu 4° berechnete. Eine genaue Berechnung dieser Korrektur hat nur Sinn, wenn bei der Ausmessung der Linienabstände die Intensitätsverteilung innerhalb der Linienbreite berücksichtigt wird; doch dürften sich solche recht umständlichen Ausmessungsmethoden vorerst kaum lohnen (s. auch unter 5.). Es genügt, für diese Korrektur einen konstanten Wert von -1° anzusetzen. Daß hiermit sehr nahe das richtige getroffen ist, folgt einmal daraus, daß

die so berechneten C -Werte $\left(C = \frac{\sin \delta/2}{\sqrt{(nh_1)^2 + (nh_2)^2 + (nh_3)^2}} \right)$ keinen

Gang mit dem Ablenkungswinkel zeigen. Darüber hinaus ergab sich auch experimentell die erwähnenswerte Bestätigung, daß das mit der sehr engen Blende aufgenommene Photogramm IV. Ablenkungswerte ergab, welche mit der entsprechend viel kleineren Öffnungswinkelkorrektur gleich den korrigierten Werten in I bis III waren.

5. Von einer Photometrierung der Photogramme wurde abgesehen. Die Intensität der Linien ist nämlich, wie sich aus vielen anderen Aufnahmen herausstellte, absolut nicht nur durch Strukturfaktor usw. bestimmt. Das Absorptionsvermögen und eine weitere Funktion des Materials, welche vorläufig als Reflexionsvermögen bezeichnet sein möge, spielen eine hervorragende Rolle. Über diese Fragen soll später in einer besonderen Mitteilung berichtet werden. Hierher gehört nur noch die Bemerkung, daß auch bei einer Stäbchendicke von 2 mm und einer Öffnung der Strahlenblende vor dem Stäbchen von 2 mm Durchmesser sich keine Linie im Photogramm findet, welche auch eine Breite von 2 mm hat. Mit Annäherung ist die Linienbreite b so groß, wie sie mittels einer einfachen geometrischen Betrachtung sich aus der Annahme, daß nur die äußerste Stäbchenoberfläche, welche nach der Antikathode zugewandt ist, an der Reflexion sich beteiligt, nämlich $b = r(1 - \cos \delta)$. Die Gesamtschwächung des primären Strahls ist so stark, daß durch eine Pulverdicke von nur $1/2$ mm (in Aufnahme 3) fast nichts mehr hindurchgeht. Die nach der Austrittsseite, also unter kleinen Glanzwinkeln

reflektierten Strahlen sind im Verhältnis zu den intensiven rückwärts reflektierten nur schwach angedeutet.

6. Wir geben in Tabelle 2 die Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 2.

$\sin \delta/2$				Geschätzte Intensität	α - oder β - Linie	$h_1 h_2 h_3$	$\sin \delta/2$	$\sin \delta/2$
I	II	III	IV				$\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \alpha$	$\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} \beta$
0,3272	0,3272	—	—	<i>ms</i>	β	200	—	0,163 ₆
(0,3560?)	0,3648	—	—	<i>st</i>	α	200	0,182 ₂	—
0,4648	—	—	—	<i>ms</i>	β	220	—	0,164 ₂
0,5180	0,5163	0,5173	—	<i>st</i>	α	220	0,182 ₈	—
—	—	0,5366	—	<i>ss</i>	β	311	—	0,162 ₀
0,5637	0,5687	0,5700	—	<i>s</i>	β	222	—	0,164 ₂
0,6049	0,6029	0,6035	—	<i>ms</i>	α	311	0,182 ₀	—
0,6332	0,6318	0,6316	—	<i>st</i>	α	222	0,182 ₄	—
0,6593	—	0,6555	—	<i>ss</i>	β	400	—	0,164 ₅
—	—	—	0,7169	<i>ss</i>	β	420	—	0,162 ₂
0,7370	0,7359	—	0,7370	<i>st</i>	α	400	0,183 ₂	—
0,7972	0,7958	—	0,7676	<i>s br.</i>	β	422	—	0,163 ₈
—	—	—	0,8085?	<i>ss</i>	α	331	0,184?	—
0,8162	0,8177	—	0,8177	<i>st</i>	α	420	0,182 ₆	—
0,8882	0,8945	—	0,8985	<i>st</i>	α	422	0,182 ₂	—
—	0,9276	—	0,9364	<i>s</i>	β	440	—	0,164 ₅
—	0,9478	—	0,9526	<i>mst</i>	α	$\left\{ \begin{matrix} 511 \\ 333 \end{matrix} \right\}$	0,182 ₆	—

Spalte 1 bis 4 geben die mittleren korrigierten Werte der Sinus der Glanzwinkel (= Winkel zwischen Einfall- bzw. Reflexionsstrahl und Kristallfläche), Spalte 5 die geschätzte Intensität, 6 die Angabe, ob durch α - oder β -Linie der Kupfer-*K*-Strahlung erzeugt, 7 die kristallographischen Indices der Reflexionsebenen, schließlich Spalte 8 und 9 die berechneten Werte der Konstanten $C = \frac{\sin \delta/2}{[\sum (nh)^2]^{1/2}}$.

Die Wellenlänge der benutzten Kupfer-*K*-Strahlung wurde mit

$$K_\alpha = 1,537 \text{ \AA.-E.}$$

$$K_\beta = 1,389 \text{ \AA.-E.}$$

in hinreichender Genauigkeit angenommen. Aus der Wellenlänge und der Konstanten C folgt die Gitterkonstante d bzw. die Kantenlänge des Elementarwürfels a zu

$$2d = a = \frac{\lambda \sqrt{(nh_1)^2 + (mh_2)^2 + (ph_3)^2}}{2(\sin \delta/2)_\lambda},$$

oder zahlenmäßig aus den α -Linien aus $C = 0,1825$

$$a = 4,21_1 \text{ \AA.-E.}$$

und aus den β -Linien aus $C = 0,1642$

$$a = 4,23_0 \text{ \AA.-E.}$$

Sämtliche beobachtete Linien wurden identifiziert; die vorkommenden Reflexionsebenen zeigen, daß MgO ein flächenzentriertes Würfelgitter darstellt. Zur Kontrolle wurde auch ein Photogramm von NaCl hergestellt, welches in allen wesentlichen Punkten dem Magnesiumoxydphotogramm glich. Die Fehler des Wertes der Kantenlänge des Elementarwürfels schätzen wir auf etwa $\frac{1}{2}$ Proz. Eine höhere Genauigkeit mit der Pulvermethode zu erreichen, scheint uns erst möglich, wenn es gelungen ist, die Frage der Breite der Reflexionslinien und der Intensitätsverteilung in ihnen zu lösen und dadurch eine sichere Ausmessung des Films durchzuführen. Die Genauigkeit der β -Linien dürfte gleich der des α -Linienwertes sein, da auch erstere sich sehr sicher ausmessen ließen.

So erhalten wir als Mittelwert:

$$a = (4,22_1 \pm 0,01) \text{ \AA.-E.},$$

$$d = (2,11_0 \pm 0,01) \text{ \AA.-E.}$$

7. Sehr deutlich kommt die Zweiwertigkeit der Ionen im MgO -Gitter dadurch zur Geltung, daß die Linie 111 auch bei sehr starker Überlichtung auch nicht spurweise zu sehen ist. Streng genommen sollten, da die Anzahl der Elektronen im Mg^{++} und im O^{--} -Ion gleich ist, auch die anderen ungemischt-ungeraden Indizes 311, 331, 333 usw. fehlen. Diese sind dagegen vorhanden. Es liegt hier also genau der gleiche Befund vor wie bei Debye-Scherrers Na-F -Aufnahmen¹⁾.

8. Die Berechnung aus dem Molekulargewicht des MgO : $A_1 + A_2 = 40,3$, der Dichte $\sigma = 3,47, \pm 0,2$ Proz.²⁾ und der Loschmidt'schen Zahl $N = 60,6 \times 10^{22}$ führt zu

$$a = 2 \sqrt[3]{\frac{A_1 + A_2}{2} \frac{1}{\sigma} \frac{1}{N}} = (4,24_8 \pm 0,007) \text{ \AA.-E.},$$

also einem, unseren gemessenen um $\frac{1}{2}$ Proz. übersteigenden Wert³⁾.

Von anderen Autoren liegen vor die Werte Davey und Hoffman 4,18, Schiebold 4,19 \AA.-E.

1) Debye und Scherrer, Phys. ZS. 19, 474, 1918.

2) Nach E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. 65, 289, 1921.

3) Frühere Beobachter gaben wesentlich höhere Werte der Dichte. Aus $\sigma = 3,60$ (Moissan 3,577 bis 3,654, de Schulten 3,566) folgt $a = 4,20 \times 10^{-8} \text{ cm}$, in besserer Übereinstimmung mit unseren Werten; siehe auch Anmerkung bei der Korrektur.

9. Zum Vergleich seien auch die NaCl-Messungen angegeben:

$\sin \delta/2$	Intensität	α - oder β - Linie	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \alpha$	$\frac{\sin \delta/2}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \beta$
0,2471	<i>s</i>	β	200	—	0,123 ₆
0,2689	<i>st</i>	α	200	0,134 ₅	—
0,3437	<i>ss</i>	β	220	—	0,121 ₄
0,3800	<i>st</i>	α	220	0,135 ₈	—
0,3888					
0,4305	<i>s</i>	β	222	—	0,124 ₂
0,4764	<i>mst</i>	α	222	0,137 ₅	—
0,5490	<i>mst</i>	α	400	0,137 ₁	—
0,5556	<i>s</i>	β	420	—	0,124 ₂
0,6095	<i>st</i>	α	420	0,136 ₂	—
0,6756	<i>st</i>	α	422	0,137 ₈	—
0,7040	<i>ss</i>	β	440	—	0,124 ₃
0,7478	<i>ss</i>	β	{ 442 } { 600 }	—	0,124 ₆
0,7771	<i>mst</i>	α	440	0,137 ₁	—
0,8256	<i>st</i>	α	{ 442 } { 600 }	0,137 ₃	—
0,8682	<i>st</i>	α	620	0,137 ₂	—
0,9057	<i>mst</i> breit	α	622	0,136 ₈	—
0,9100					

Es ergibt sich aus dem α -Linienwert:

$$C = 0,136_3 : a = 5,63_5 \text{ \AA.-E. bzw. } d = 2,81_8 \text{ \AA.-E.}$$

aus dem β -Linienwert:

$$C = 0,123_7 : a = 5,61_5 \text{ \AA.-E. bzw. } d = 2,80_7 \text{ \AA.-E.}$$

Als Mittel für die Gitterkonstante folgt 2,81₃ Å.-E., während als Normale 2,814₀ festgesetzt ist.

Zusammenfassung. Das reguläre Magnesiumoxyd bildet ein flächenzentriertes kubisches Gitter (NaCl-Typus) mit der Kantenlänge $a = (4,22_1 \pm 0,02) \text{ \AA.-E.}$ Das Kristallgitter besteht aus zweiwertigen Ionen.

Für die leihweise Überlassung des vom Institut international de Physique Solvay gestifteten Röntgentransformators sind wir Herrn M. v. Laue zu größtem Danke verpflichtet. Ein Teil der Mittel stammt aus privaten Stiftungen, die uns Herr M. Born weitgehend zur Verfügung stellte. Auch ihm sagen wir herzlichsten Dank.

Zusatz bei der Korrektur (29. August 1921). Mittlerweile haben wir durch Verbesserungen noch wesentlich schönere Photographie erhalten, deren Linien über die ganze Länge des Films fast

die Schärfe von Spektrallinien haben. Vier weitere Aufnahmen ergaben für die Gitterkonstante folgende Werte (in 10^{-8} cm)

1. aus 9α -Linien 4,195, aus 8β -Linien 4,202,
maximale Abweichungen vom Mittel $+0,2$ bzw. $\pm 0,2$ Proz.;
2. aus 9α -Linien 4,191, aus 8β -Linien 4,190,
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,25$ bzw. $\pm 0,5$ Proz.;
3. aus 8α -Linien 4,219, aus 4β -Linien 4,227,
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,3$ bzw. $+0,6$ Proz.;
4. aus 8α -Linien 4,195;
maximale Abweichungen vom Mittel $\pm 0,5$ Proz.;

somit folgt aus sämtlichen Messungen als Mittel

$$a = 4,20_5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Auch in der sehr starken Aufnahme I und II ist von der Linie 111 nicht eine Spur zu sehen.

Frankfurt a. M., Phys. Inst. u. Inst. f. theor. Phys., im Juni 1921.

Über elektrostatische Gitterpotentiale.

Von **Max Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 25. August 1921.)

Einleitung. Die Untersuchung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen hat zu dem Resultate geführt, daß eine relativ kleine Zahl von verschiedenen Gittertypen bei den einfachen chemischen Substanzen vorzuherrschen scheint. Insbesondere kehrt das bekannte Gitter des Steinsalzes (NaCl) bei allen binären Halogensalzen wieder und wird auch noch außerhalb dieser Gruppe von Verbindungen (z. B. beim Bleiglanz PbS , beim Periklas MgO) angetroffen. Es ist daher zu vermuten, daß dieses Gitter durch irgendwelche geometrischen oder dynamischen Eigenschaften ausgezeichnet sein wird. Es besteht aus zwei ineinandergestellten, flächenzentrierten kubischen Gittern, deren jedes aus Atomen einer Art gebildet ist. Das häufige Vorkommen solcher flächenzentrierter, kubischer Gitter (auch bei einatomigen Kristallen, z. B. denen vieler Metalle) hängt offenbar damit zusammen, daß diese Gitter dichtesten Kugelpackungen entsprechen und daher ein Minimum der Kohäsionsenergie für kugelsymmetrische Atome ergeben. Doch erklärt diese geometrische Tatsache nicht ohne weiteres die Häufigkeit der aus zwei Atomsorten gebildeten Gitter vom Steinsalztypus; vielmehr ist dazu ein genaueres Eingehen auf die Natur der Kohäsionskräfte erforderlich. Das ist in diesem Falle möglich, weil es als sicher gelten kann, daß die Kohäsionskräfte in überwiegendem Maße rein elektrostatischer Natur sind. Die Gitter der binären Salze vom Steinsalztypus sind nämlich nicht aus neutralen Atomen aufgebaut, sondern aus positiven und negativen Ionen (z. B. beim Steinsalz Na^+ und Cl^-); da die nächst benachbarten Ionen immer verschiedenen Vorzeichens sind, so resultiert aus den elektrostatischen Kräften im ganzen ein Kontraktionsbestreben, das die Ionen aneinanderdrückt, bis der Anziehung durch eine in der feineren Struktur der Ionen begründete Abstoßung das Gleichgewicht gehalten wird ¹⁾.

¹⁾ Die elektrostatische Auffassung der Molekularkräfte (chemische Bindung, physikalische Kohäsion) bei heteropolaren Verbindungen ist von Kossel (Ann. d. Phys. 49, 229, 1916) mit großem Erfolge durch qualitative Überlegungen gestützt worden. Quantitative Rechnungen an Kristallgittern wurden vom Verfasser, zum Teil zusammen mit A. Landé und Frl. E. Bormann (M. Born

Wenn man nun die Frage stellt, ob die Gitter vom Steinsalztypus durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind, so muß man die gesamte, aus elektrostatischer und Abstoßungsenergie bestehende Energie aller möglichen Gitter miteinander vergleichen und untersuchen, ob gerade dem Steinsalzgitter ein Minimum der Energie zukommt. Dieses Problem ist nicht ohne weiteres der mathematischen Behandlung zugänglich, sondern verlangt als Vorbereitung die Lösung einer einfacheren¹⁾ Aufgabe, der diese Abhandlung gewidmet ist und die wir folgendermaßen formulieren:

Ein endliches Stück eines einfachen kubischen Raumgitters soll so mit gleich vielen positiven und negativen Ladungen von gleichem absoluten Betrage besetzt werden, daß die elektrostatische Energie des Systems möglichst klein wird.

Diese Minimalaufgabe für ein endliches Gitter erscheint sehr schwierig zu lösen, einmal wegen der besonderen Umstände an der Oberfläche, sodann wegen des zahlentheoretischen Charakters der den Ladungen auferlegten Bedingung. Die erste Schwierigkeit liegt nicht in der physikalischen Natur der Aufgabe begründet; denn Kristallstücke von meßbaren Dimensionen enthalten eine sehr große Anzahl von Atomen, so daß der Einfluß der Oberflächenschicht auf die Gesamtenergie relativ geringfügig ist. Wir werden daher das Problem durch ein physikalisch gleichwertiges, aber mathematisch einfacheres ersetzen, nach einem Verfahren, das sich in der Gittertheorie schon vielfach bewährt hat²⁾. Wir denken uns nämlich das Gitter allseitig unendlich ausgedehnt, die Ladungsverteilung aber periodisch derart,

und A. Landé, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 202, 210, 1918; M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 224, 230, 1918; **21**, 13, 533, 679, 1919; Ann. d. Phys. **61**, 87, 1919; M. Born und E. Bornmann, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 733, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920) durchgeführt und haben die elektrostatische Gittertheorie durchweg bestätigt.

¹⁾ Eigentlich müßte außer der elektrostatischen, kontrahierenden Energie auch noch die Energie der abstoßenden Kräfte berücksichtigt werden. Doch spielt diese eine relativ geringe Rolle, weil die Abstoßung außerordentlich rasch mit der Annäherung der Atome anwächst (umgekehrt proportional etwa der zehnten Potenz der Entfernung). Unsere Formulierung des Problems läuft darauf heraus, alle Atome des Gitters als gleich große, starre Kugeln zu behandeln. Die Hauptvereinfachung unseres Ansatzes besteht aber darin, daß wir jeden Punkt eines einfachen kubischen Gitters als mit Ladungen gleichen Betrages besetzt ansehen, während bei vielen Gittern (z. B. dem der Zinkblende ZnS) ein großer Teil der Gitterpunkte unbesetzt ist.

²⁾ Vgl. M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 65, 1913; **15**, 185, 1914; ferner M. Born, Dynamik der Kristallgitter. Leipzig, B. G. Teubner, 1915.

daß sie in einem sehr großen Periodenwürfel willkürlich ist. Dieser Würfel ist dann ein Ersatz für das in Wahrheit endliche Kristallstück. Einen strengen Beweis für die Zulässigkeit dieser Ersetzung der Randbedingungen durch bequemere können wir allerdings nicht erbringen. Machen wir aber diese, physikalisch selbstverständliche Annahme, so können wir ferner das Coulombsche Potential ε/r durch ein verändertes $\varepsilon \frac{e^{-\kappa r}}{r}$ ersetzen, das für hinreichend kleine κ beliebig wenig davon verschieden ist ¹⁾; alle Eigenschaften des Kristalls, die wir als Materialeigenschaften bezeichnen, weil sie bei hinreichend großen Stücken unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit sind, müssen sich so berechnen lassen, daß man die Summationen über die Gitterpunkte mit dem abgeänderten Potential ausführt und nachträglich zur Grenze $\kappa = 0$ übergeht. Man vermeidet durch dieses Vorgehen alle Schwierigkeiten, die sich durch die schlechte Konvergenz der Reihen elektrostatischer Potentiale ergeben.

Durch diese Kunstgriffe wird die elektrostatische Energie eine quadratische Form der Ladungen des Periodenwürfels und damit algebraischen Methoden zugänglich.

Die zweite Schwierigkeit, die in der zahlentheoretischen Bedingung liegt, daß die absoluten Beträge aller Ladungen gleich sein sollen, läßt sich nun leicht überwinden. Man wird zunächst beliebige Ladungen in den Gitterpunkten des Periodenwürfels zulassen, nur durch die Bedingung beschränkt, daß ihre Quadratsumme gleich der Anzahl der Gitterpunkte im Periodenwürfel ist. Dadurch ist die gestellte Minimalaufgabe auf das bekannte Hauptachsenproblem einer Fläche zweiter Ordnung im vieldimensionalen Raume zurückgeführt; es gibt daher nur eine endliche Zahl von „Eigenwerten“, unter denen der Minimalwert zu finden ist. Man sieht nun leicht, daß unter diesen Eigenwerten die Energie, die der ganzzahligen, „schachbrettartigen“ Ladungsverteilung des Steinsalzgitters entspricht, tatsächlich vorkommt, und es bleibt nur zu zeigen, daß sie der kleinste Eigenwert ist.

Leider ist mir dieser Nachweis nicht vollständig gelungen; nur für ein eindimensionales Gitter, eine Punktreihe, läßt er sich leicht führen. Es läßt sich zeigen, daß es eine ganz bestimmte, periodische Funktion gibt, die ich Grundpotential Π des Gitters nenne und deren Werte für Punkte mit rationalen Koordinaten gleich den Eigenwerten sind; insbesondere entspricht der Nullpunkt der Ladungs-

¹⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. (4) 64, 253, 1921. Vgl. insbesondere die Ausführungen auf S. 286.

verteilung im Steinsalzgitter und der Wert des Grundpotentials daselbst seiner Energie. Es wäre also nachzuweisen, daß die Funktion Π im Nullpunkt ihren absolut kleinsten Wert annimmt. Im eindimensionalen Falle ist dieser Beweis leicht, da sich Π durch elementare Funktionen darstellen läßt; im dreidimensionalen Falle habe ich ihn nicht führen können, aber es ist mir wenigstens gelungen, zu zeigen, daß die Funktion Π im Nullpunkt ein relatives Minimum hat. Danach und nach der Analogie des eindimensionalen Falles kann man an der Richtigkeit der Tatsache selbst kaum zweifeln, wenn auch der Beweis lückenhaft ist; ich hoffe, daß er von mathematischer Seite ergänzt werden wird.

Bei dieser Untersuchung habe ich von gewissen, rasch konvergierenden Darstellungen der Gitterpotentiale Gebrauch gemacht, die P. P. Ewald¹⁾ jüngst veröffentlicht hat. Wir werden dabei zu einer neuen Auffassung der Ewaldschen Formeln kommen, durch die die Zusammenhänge klarer hervortreten, die zwischen den elektrostatischen Potentialen verschiedener kubischer Gitter bestehen. Wenn das Grundpotential Π als Funktion der Punkte des Periodenwürfels tabuliert vorliegt, so ist die Berechnung von Gitterpotentialen regulärer Kristalle auf einige einfache, endliche Summationen zurückgeführt. Diese Vereinfachung der numerischen Methoden scheint mir so wichtig, daß ich die Theorie in dem vorliegenden, noch nicht ganz abgeschlossenen Zustande bekannt machen möchte.

Vom physikalischen Standpunkte ist die Lösung der Minimalaufgabe als Vorarbeit zu betrachten für eine Theorie des Schmelzens der binären Salze. Man kann sich nämlich den Schmelzprozeß so vorstellen, daß oberhalb der Schmelztemperatur die vorher in der Konfiguration kleinster Energie geordneten Ionen anfangen, ihre Stellen zu vertauschen und ein ungeordnetes Aggregat von höherem Energieinhalt zu bilden. Um die Thermodynamik dieses Vorganges zu beherrschen, wäre es nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik nur nötig, die Energie und die Wahrscheinlichkeit jedes ungeordneten Zustandes zu kennen. Es scheint nicht unmöglich, dieses Problem in Angriff zu nehmen, indem man von der stabilsten Konfiguration ausgehend die Nachbarkonfigurationen hinsichtlich ihrer Energie und ihrer Häufigkeit untersucht.

§ 1. Die elektrostatische Energie für periodische Ladungsverteilung in einem einfachen, kubischen Gitter. Die Gitterkonstante sei gleich 1. Dann ist irgend ein Gitterpunkt durch die

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. (4) 64, 253, 1921.

ganzzahligen Koordinaten p_1, p_2, p_3 gekennzeichnet. Irgend eine dem Gitterpunkte zugeordnete Größe verstehen wir mit den Indizes $p_1 p_2 p_3$, oder, wenn keine Verwechslung möglich ist, mit einem Index p . So bezeichnen wir die elektrische Ladung eines Gitterpunkts p mit $\varepsilon_{p_1 p_2 p_3}$ oder ε_p .

Die Ladungsverteilung sei periodisch nach jeder Achsenrichtung mit der Periode n , wo n eine gerade Zahl sei; dann ist

$$\varepsilon_{p_1 + n, p_2, p_3} = \varepsilon_{p_1, p_2 + n, p_3} = \varepsilon_{p_1, p_2, p_3 + n} = \varepsilon_{p_1 p_2 p_3}, \quad (1)$$

oder kurz

$$\varepsilon_{p+n} = \varepsilon_p. \quad (1')$$

Die Neutralität des Periodenwürfels wird durch die Bedingung

$$\sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_p = 0 \quad (2)$$

ausgedrückt; dabei ist über die drei Indizes $p_1 p_2 p_3$ unabhängig je von 0 bis $n-1$ zu summieren. Der Abstand eines Gitterpunktes p vom Nullpunkte sei

$$R_p = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}. \quad (3)$$

Dann ist das elektrostatische Potential aller Gitterpunkte außer einem (p) auf diesen Punkt

$$\varphi_p = \sum_q' \frac{\varepsilon_{p+q}}{R_q}, \quad (4)$$

wo der Akzent am Summenzeichen bedeutet, daß die Summation über alle Gitterpunkte des unendlichen Gitters, ausgenommen den Nullpunkt, zu erstrecken ist.

Die Reihe (4) konvergiert nur bedingt; sie liefert den richtigen Wert bei einer solchen Reihenfolge der Glieder, für die bei jeder Partialsumme die Summe der Ladungen verschwindet. Um die daraus entspringenden Konvergenzschwierigkeiten zu umgehen, ersetzen wir gemäß den in der Einleitung angestellten Überlegungen das Coulombsche Potential ε/R durch ein anderes $\varepsilon e^{-\kappa R}/R$, welches für $\kappa = 0$ in ersteres übergeht.

Statt (4) schreiben wir also

$$\varphi_p = \sum_q' \frac{\varepsilon_{p+q} e^{-\kappa R_q}}{R_q}, \quad (4')$$

eine Reihe, die für $\kappa > 0$ absolut und gleichmäßig konvergiert.

Sodann bilden wir die Energie des ganzen, unendlichen Gitters pro Periodenwürfel, d. h. die Summe

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_p \varphi_p = \frac{1}{2} \sum_q' \frac{s_q}{R_q} e^{-\kappa R_q}, \quad (5)$$

wo

$$s_q = \sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_p \varepsilon_{p+q} \quad (6)$$

gesetzt ist. Die Energie ist also gleich dem Potential des Gitters im Nullpunkt, wenn statt der wirklichen Ladungsverteilung die fiktive $\frac{1}{2}s_p$ eingesetzt wird. Diese Größen s_p erfüllen die Relationen, welche die Periodizität und die Neutralität ausdrücken:

$$s_{q+n} = s_q, \quad \sum_{q=0}^{n-1} s_q = 0, \quad (7)$$

außerdem aber die Gleichung

$$s_{-q} = s_q. \quad (8)$$

Man kann nun die Summe (5) nach Perioden zerlegen:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{n-1} C_p s_p; \quad (9)$$

dabei sind die Koeffizienten folgende Reihen:

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= \sum_l \frac{e^{-\kappa R_{ln}}}{R_{ln}}, \\ C_p &= \sum_l \frac{e^{-\kappa R_{p+ln}}}{R_{p+ln}}, \quad p \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Sie genügen den Bedingungen:

$$\left. \begin{aligned} C_{p+n} &= C_p, \\ C_{-p} &= C_p. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Indem man (6) in (9) einsetzt, kann man die Energie als quadratische Form der Ladungen des Periodenwürfels schreiben:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{n-1} C_p \sum_{q=0}^{n-1} \varepsilon_q \varepsilon_{q+p},$$

oder mit Rücksicht auf die aus (11) folgende Beziehung $C_{n-p} = C_p$:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} C_{p-q} \varepsilon_p \varepsilon_q. \quad (12)$$

Dabei vertritt, wie überall, jeder Index die drei ganzzahligen Koordinaten eines Gitterpunkts, und jedes Summenzeichen bedeutet eine dreifache Summe. Die Matrix der Koeffizienten der Form (12) ist eine dreidimensionale Zyklante von der Periode n .

§ 2. Die Ladungsverteilung geringster Energie und die Normalpotentiale. Die in der Einleitung gestellte Aufgabe besteht darin, unter allen periodischen und neutralen Verteilungen der Ladungen $\varepsilon_p = \pm 1$ diejenige aufzusuchen, für die die quadratische Form (12) ein Minimum wird. Wir ersetzen nun diese „zahlentheoretische“ Aufgabe durch die analytische: Es soll unter allen

periodischen und neutralen Ladungsverteilungen, die der Bedingung

$$\sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_p^2 = n^3 \quad (13)$$

genügen, diejenige aufgesucht werden, für die Φ ein Minimum wird.

Offenbar erfüllen alle Verteilungen $\varepsilon_p = \pm 1$ die Bedingung (13); findet man als Lösung des analytischen Problems eine Verteilung $\varepsilon_p = +1$, so ist diese erst recht Lösung des „zahlentheoretischen“ Problems.

Indem wir den beiden Nebenbedingungen (2) und (13) die Lagrangeschen Multiplikatoren μ und λ zuordnen, finden wir als notwendige Bedingung des Minimums die linearen Gleichungen:

$$\sum_{q=0}^{n-1} C_{p-q} \varepsilon_q + \lambda \varepsilon_p + \mu = 0. \quad (14)$$

Durch Summation nach p folgt daraus mit Rücksicht auf die Nebenbedingung (2):

$$\mu = 0. \quad (15)$$

Man genügt den linearen Gleichungen (14) durch den Ansatz:

$$\varepsilon_p = e e^{\frac{2\pi i}{n} (pk)}, \quad (16)$$

wo zur Abkürzung

$$(pk) = p_1 k_1 + p_2 k_2 + p_3 k_3 \quad (17)$$

gesetzt ist. Durch (16) ist die Nebenbedingung (2) erfüllt, außer wenn gleichzeitig k_1 , k_2 und k_3 verschwinden. Man erhält durch Einsetzen in (14) für λ die Werte:

$$\lambda_k = - \sum_{q=0}^{n-1} C_q e^{\frac{2\pi i}{n} (qk)} \quad (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 \neq 0). \quad (18)$$

Das sind die $(n^3 - 1)$ Eigenwerte des Hauptachsenproblems. Setzt man hier die Ausdrücke (10) für die Koeffizienten ein, so erhält man die über das ganze Gitter mit Ausnahme des Nullpunkts erstreckte Reihe

$$\lambda_k = - \sum_q e^{\frac{2\pi i}{n} (qk) - \kappa R_q} \frac{R_q}{R_q}. \quad (19)$$

Hier kann man zur Grenze $\kappa = 0$, d. h. zum Coulombschen Potential, übergehen und findet:

$$\lambda_k = - \sum_q e^{\frac{2\pi i}{n} (qk)} \frac{R_q}{R_q}, \quad (20)$$

oder durch Zusammenfassung je zweier Glieder mit entgegengesetztem Exponenten:

$$\lambda_k = - \sum_q' \frac{\cos \frac{2\pi}{n}(qk)}{R_q}. \quad (20')$$

Die zugehörigen Energiewerte ergeben sich durch Multiplikation der Gleichungen (14) mit ε_p und Summation nach p :

$$\Phi_k = - \frac{n^3}{2} \lambda_k = \frac{n^3}{2} \sum_q' \frac{\cos \frac{2\pi}{n}(qk)}{R_q} \quad (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 \neq 0). \quad (21)$$

An Stelle der komplexen Lösung (16) kann man auch die reelle

$$\varepsilon_{pk} = c \cos \frac{2\pi}{n}(pk) \quad (16')$$

nehmen, wo der Faktor c so bestimmt werden muß, daß die Nebenbedingung (13) erfüllt ist. Die Formel (21) kann man dann in Übereinstimmung mit (5) so schreiben:

$$\Phi_k = \frac{1}{2} \sum_q' \frac{s_{qk}}{R_q}, \quad (21')$$

wo die Größen s_{qk} nach (6) definiert sind:

$$s_{qk} = \sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_{pk} \varepsilon_{p+q,k} = c^2 \sum_{p=0}^{n-1} \cos \frac{2\pi}{n}(pk) \cos \frac{2\pi}{n}[(pk) + (qk)];$$

denn wegen der Identität

$$\sum_{p=0}^{n-1} \cos \frac{2\pi}{n}(pk) \sin \frac{2\pi}{n}(pk) = 0$$

und der Nebenbedingung (13)

$$\sum_{p=0}^{n-1} \varepsilon_{pk}^2 = c^2 \sum_{p=0}^{n-1} \cos^2 \frac{2\pi}{n}(pk) = n^3$$

wird

$$s_{qk} = n^3 \cos \frac{2\pi}{n}(qk), \quad (22)$$

woraus die Identität der Formeln (21) und (21') erhellt.

Der gesuchte Minimalwert der Energie wird also von einer der $(n^3 - 1)$ periodischen Ladungsverteilungen (16') erreicht. Die zugehörigen Energiewerte Φ_k lassen sich nach (21') als Potentialwerte im Nullpunkt der periodischen Ladungsverteilungen (22) darstellen. Wir werden diese „Normalverteilungen“ und die Φ_k „Normalpotentiale“ des Gitters nennen.

Das kleinste der $(n^3 - 1)$ Normalpotentiale ist das gesuchte Minimum der Energie.

§ 3. Darstellung der Potentiale willkürlicher Ladungsverteilungen durch die Normalpotentiale und das Grundpotential. Wenn s_p beliebige Größen sind, die den Bedingungen

$$s_{p+n} = s_p, \quad s_{-p} = s_p$$

genügen, so lassen sie sich immer als trigonometrische Summen der Form

$$s_p = \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q \cos \frac{2\pi}{n} (pq) \quad (23)$$

darstellen, deren Koeffizienten ξ_p die Relationen

$$\xi_{-p} = \xi_p$$

erfüllen. Denn auf Grund dieser Eigenschaft der ξ_p kann man schreiben:

$$s_p = \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q \frac{1}{2} \left(e^{\frac{2\pi i}{n} (pq)} + e^{-\frac{2\pi i}{n} (pq)} \right) = \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q e^{\frac{2\pi i}{n} (pq)},$$

und wenn man diese Gleichung mit $e^{-\frac{2\pi i}{n} (pk)}$ multipliziert und nach p von 0 bis $n-1$ summiert, so erhält man

$$\sum_{p=0}^{n-1} s_p e^{-\frac{2\pi i}{n} (pk)} = n^3 \xi_k,$$

also:

$$\xi_k = \frac{1}{n^3} \sum_{p=0}^{n-1} s_p \cos \frac{2\pi}{n} (pk). \quad (24)$$

Die beiden Gleichungssysteme (23) und (24) lösen sich gegenseitig auf.

Nun läßt sich die elektrostatische Energie einer beliebigen Ladungsverteilung im Gitter nach (5) in der Form

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_p' \frac{s_p}{R_p}$$

darstellen, wo die Koeffizienten s_p den Bedingungen (7) und (8) genügen; man kann daher die Formel (23) anwenden und findet:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_p' \frac{1}{R_p} \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q \cos \frac{2\pi}{n} (pq),$$

oder unter Benutzung von (21):

$$\Phi = \frac{1}{n^3} \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q \Phi_q. \quad (25)$$

Durch die Gleichungen (24) und (25) ist die Berechnung von beliebigen elektrostatischen Gitterenergien auf die der Normalpotentiale zurückgeführt. Die Formel (25) ist die Hauptachsendarstellung der quadratischen Form (12).

Die Normalpotentiale sind nach (21) die mit $\frac{n^3}{2}$ multiplizierten Werte, welche die Funktion der drei Variablen z_1, z_2, z_3

$$\Pi(z) = \sum_q \frac{\cos 2\pi(qz)}{R_q} \quad (26)$$

in den rationalen Punkten $z_i = \frac{k_i}{n}$ annimmt; diese Funktion ist periodisch mit der Periode 1 und gerade in allen drei Variablen:

$$\Pi(z+1) = \Pi(z), \quad \Pi(-z) = \Pi(z). \quad (27)$$

Wir wollen Π das Grundpotential des Gitters nennen; es ist das Potential der Ladungsverteilung $\cos 2\pi(qz)$ im Nullpunkte. Die Normalpotentiale sind:

$$\Phi_k = \frac{n^3}{2} \Pi\left(\frac{k}{n}\right). \quad (28)$$

§ 4. Die elektrostatische Energie der periodischen Punktreihe. Wir wollen an dieser Stelle zur Verdeutlichung der gewonnenen Sätze zuerst das Grundpotential für das entsprechende eindimensionale Problem berechnen; wir setzen an die Stelle des Gitters eine gerade, äquidistante Punktreihe. Dann erhält man statt (26):

$$\Pi = 2 \sum_{q=1}^{\infty} \frac{\cos 2\pi qz}{q}. \quad (29)$$

Diese Reihe läßt sich summieren; es ist nämlich¹⁾

$$\frac{1}{2} \log(1 - 2r \cos \alpha + r^2) = - \sum_{q=1}^{\infty} \frac{r^q}{q} \cos q\alpha,$$

also:

$$\Pi(z) = -\log[2(1 - \cos 2\pi z)] = -2 \log(2 \sin \pi z). \quad (29')$$

Daher sind die Normalpotentiale:

$$\Phi_k = \frac{n}{2} \Pi\left(\frac{k}{n}\right) = -n \log\left(2 \sin \frac{\pi k}{n}\right) \quad (k = 1, 2, \dots, n-1). \quad (30)$$

Die kleinste dieser $(n-1)$ Zahlen, zugleich das Minimum der Funktion $\frac{n}{2} \Pi(z)$ überhaupt, ist

$$\frac{n}{2} \Pi\left(\frac{1}{2}\right) = \Phi_{n/2} = -n \log 2; \quad (31)$$

sie gehört nach (16') mit Rücksicht auf die Nebenbedingung (13) zu der Ladungsverteilung:

$$\varepsilon_{p, n/2} = \cos \pi p = (-1)^p, \quad (32)$$

¹⁾ Vgl. E. T. Whittaker, *Moderne Analysis*, S. 157. Cambridge, University Press, 1902.

bei der die positiven und negativen Ladungen abwechseln. Damit ist für den eindimensionalen Fall das Minimumproblem unter den in der Einleitung erörterten Einschränkungen gelöst: Die ganzzahlige Verteilung

$$\dots + 1 - 1 + 1 - 1 + 1 - 1 \dots$$

liefert die kleinste elektrostatische Energie; und das gilt unabhängig von der Größe der Periode n .

Die Energie einer beliebigen periodischen Ladungsverteilung der Punktreihe läßt sich nun nach (24) und (25) so darstellen:

$$\Phi = - \sum_{q=0}^{n-1} \xi_q \log \left(2 \sin \frac{\pi q}{n} \right), \quad \xi_q = \frac{1}{n} \sum_{p=0}^{n-1} s_p \cos \frac{2\pi p q}{n}. \quad (33)$$

Diese Formel ist nützlich, wenn man Gitterpotentiale nach der Methode von Madelung¹⁾ berechnen will.

§ 5. Darstellung des Grundpotentials durch Ewaldsche Reihen. Um die analogen Betrachtungen für das räumliche Problem durchführen zu können, muß man eine gut konvergente Darstellung der Grundfunktion Π heranziehen, aus der man auf ihren Verlauf schließen kann. Die Madelungschen Reihen²⁾ für die Gitterpotentiale sind hier wegen ihrer Unsymmetrie in den drei Koordinaten unbequem. Wir benutzen die Entwicklungen, die Herr Ewald³⁾ kürzlich mitgeteilt hat. Sein allgemeines Resultat für elektrostatische Potentiale lautet so:

Es sei ein beliebiges Gitter gegeben durch die drei Translationsvektoren a_1, a_2, a_3 und die Vektoren r_k ($k = 1, 2, \dots, s$) der Basis; die Punkte der Basis sollen die Ladungen ε_k tragen. Das Potential aller Punkte P des Gitters, außer einem P' , in diesem Punkte P' sei

$$\varphi_{P'} = \sum_P' \frac{\varepsilon_P}{R_{PP'}}.$$

Dann läßt sich dieses folgendermaßen durch absolut und gleichmäßig konvergierende Reihen darstellen:

Man bilde die zu den a_1, a_2, a_3 reziproken Vektoren

$$b_1 = \frac{[a_2, a_3]}{[a_1, a_2, a_3]}, \quad b_2 = \frac{[a_3, a_1]}{[a_1, a_2, a_3]}, \quad b_3 = \frac{[a_1, a_2]}{[a_1, a_2, a_3]},$$

ferner die Vektoren vom Nullpunkt nach den Punkten des ursprünglichen und des reziproken Gitters:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_l &= l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3, \\ \mathfrak{h}_l &= l_1 b_1 + l_2 b_2 + l_3 b_3. \end{aligned}$$

¹⁾ E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918.

²⁾ l. c. Anm. S. 140.

³⁾ l. c. Anm. S. 127.

Sodann sei

$$S_{lk'} = \sum_k \varepsilon_k e^{2\pi i (b_l, r_{k'} - r_k)},$$

wo die Summe über die Basis erstreckt ist, und

$$R_{lk'} = |\mathfrak{R}_l + r_k - r_{k'}|.$$

Endlich bedeute

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \quad (34)$$

die Gaußsche Fehlerfunktion.

Dann kann man mit Hilfe einer beliebig gewählten Größe τ das Potential in zwei Teile zerlegen:

$$\varphi_{k'} = \varphi_{k'}^{(1)} + \varphi_{k'}^{(2)},$$

die absolut und gleichmäßig konvergente Reihen sind, nämlich:

$$\varphi_{k'}^{(1)} = \frac{1}{\pi a_1 a_2 a_3} \sum_l S_{lk'} \frac{e^{-\frac{\pi^2 b_l^2}{\tau^2}}}{b_l^2} - \varepsilon_{k'} \frac{2\tau}{\sqrt{\pi}},$$

$$\varphi_{k'}^{(2)} = \sum_{\substack{l, k \\ (\neq 0, k')}} \varepsilon_k \frac{1 - F(\tau R_{lk'})}{R_{lk'}}.$$

Wir wenden nun diese Formeln auf den Fall eines kubischen Gitters mit periodischer Ladungsverteilung an; dann haben die oben definierten Vektoren folgende Komponenten:

$$\begin{aligned} a_1(n, 0, 0), \quad a_2(0, n, 0), \quad a_3(0, 0, n); \\ |a_1, a_2, a_3| = n^3; \\ b_1\left(\frac{1}{n}, 0, 0\right), \quad b_2\left(0, \frac{1}{n}, 0\right), \quad b_3\left(0, 0, \frac{1}{n}\right); \\ \mathfrak{R}_l(l_1 n, l_2 n, l_3 n), \\ b_l\left(\frac{l_1}{n}, \frac{l_2}{n}, \frac{l_3}{n}\right); \\ r_k(k_1, k_2, k_3), \quad k_i = 0, 1, \dots, n-1. \end{aligned}$$

Der Gitterpunkt $r_{k'}$, in dem das Potential zu berechnen ist, sei der Nullpunkt

$$r_{k'} = (0, 0, 0).$$

Die Ladungen in den Gitterpunkten seien nach (26):

$$\varepsilon_k = \cos 2\pi(kz).$$

Daher wird:

$$S_{lk'} = \sum_{k=0}^{n-1} \cos 2\pi(kz) e^{-\frac{2\pi i}{n}(kl)}$$

und daraus folgt leicht:

$$S_{l k'} = \begin{cases} 0, & \text{wenn irgend ein } n z_i - l_i \not\equiv 0 \text{ und irgend ein } n z_i + l_i \not\equiv 0 \\ \frac{n^3}{2}, & \text{wenn alle } n z_i - l_i \equiv 0 \text{ " " " } n z_i + l_i \not\equiv 0 \\ & \text{oder wenn alle } n z_i + l_i \equiv 0 \text{ " " " } n z_i - l_i \not\equiv 0 \\ n^3, & \text{wenn alle } n z_i - l_i \equiv 0 \text{ und alle } n z_i + l_i \equiv 0 \end{cases} \pmod{n}.$$

Ferner wird

$$R_{l k k'} = \sqrt{(k_1 + l_1 n)^2 + (k_2 + l_2 n)^2 + (k_3 + l_3 n)^2}.$$

Mit der früher gebrauchten Bezeichnungsweise (3) kann man schreiben:

$$|\eta_l| = \frac{1}{n} R_l, \quad R_{l k k'} = R_{k + l n}.$$

Dann erhält man nach kurzer Zwischenrechnung:

$$\Pi = \Pi^{(1)} + \Pi^{(2)}, \quad (35)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \Pi^{(1)} &= \frac{1}{\pi} \sum_q e^{\frac{\pi^2 R_q^2 - s}{\tau^2}} - \frac{2\tau}{\sqrt{\pi}}, \\ \Pi^{(2)} &= \sum'_{l k} \cos 2\pi(kz) \frac{1 - F(\tau R_{k + l n})}{R_{k + l n}}. \end{aligned} \right\} \quad (35')$$

§ 6. Die Eigenschaften des Grundpotentials. Die Darstellung (35') gilt für beliebige Werte von τ . Man sieht leicht, daß $\Pi^{(2)}$ mit wachsendem τ gleichmäßig in z_1, z_2, z_3 gegen Null konvergiert. Es ist offenbar

$$|\Pi^{(2)}| \leq \sum_q \frac{1 - F(\tau R_q)}{R_q}.$$

Nun ist bekanntlich für $x > 0$

$$F(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x} - r,$$

wo

$$r < \frac{\sqrt{2} e^{-x^2}}{x};$$

also

$$1 - F(x) < (1 + \sqrt{2}) \frac{e^{-x^2}}{x}.$$

Daher wird

$$|\Pi^{(2)}| \leq (1 + \sqrt{2}) \frac{1}{\tau} \sum_q' \frac{e^{-\tau^2 R_q^2}}{R_q^2},$$

und da $R_q^2 \geq 1$ ist, so folgt:

$$\begin{aligned} |\Pi^{(2)}| &\leq (1 + \sqrt{2}) \frac{1}{\tau} \sum_q' e^{-\tau^2 R_q^2} \\ &\leq (1 + \sqrt{2}) \frac{1}{\tau} \left(\sum_q e^{-\tau^2 R_q^2} - 1 \right) \\ &\leq (1 + \sqrt{2}) \frac{1}{\tau} \left\{ \left(\sum_{q=-\infty}^{+\infty} e^{-\tau^2 q^2} \right)^3 - 1 \right\}. \end{aligned}$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \sum_{q=-\infty}^{+\infty} e^{-\tau^2 q^2} &= 1 + 2 \sum_{q=1}^{\infty} e^{-\tau^2 q^2} \\ &\leq 1 + 2 \sum_{q=1}^{\infty} e^{-\tau^2 q} \\ &\leq \frac{1 + e^{-\tau^2}}{1 - e^{-\tau^2}}. \end{aligned}$$

Daher erhält man:

$$\begin{aligned} |\Pi^{(2)}| &\leq \frac{1 + \sqrt{2}}{\tau} \left\{ \left(\frac{1 + e^{-\tau^2}}{1 - e^{-\tau^2}} \right)^3 - 1 \right\} \\ &\leq 2(1 + \sqrt{2}) \frac{e^{-\tau^2}}{\tau} \frac{3 + e^{-2\tau^2}}{(1 - e^{-\tau^2})^3}. \end{aligned}$$

Aus dieser, auch für numerische Rechnungen brauchbaren Abschätzung folgt die Behauptung, daß

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Pi^{(2)}(z) = 0 \quad (36)$$

gleichmäßig in z_1, z_2, z_3 .

Sind nun z' und z'' zwei Punkte, für die

$$\Pi^{(1)}(z'') - \Pi^{(1)}(z') > 0$$

ist, so kann man τ immer so groß wählen, daß für jeden Punkt z

$$|\Pi^{(2)}(z)| < \frac{1}{2} \{ \Pi^{(1)}(z'') - \Pi^{(1)}(z') \}$$

wird. Dann folgt sogleich

$$\Pi(z'') - \Pi(z') > 0.$$

Mithin stimmt das Vorzeichen eines Differentialquotienten von Π mit dem des entsprechenden Differentialquotienten von $\Pi^{(1)}$ bei hinreichend großem τ überein, folglich ist der Verlauf von Π bei großem τ derselbe wie der von $\Pi^{(1)}$, insbesondere liegen Maxima und Minima, Sattelpunkte usw. an denselben Stellen.

Wir haben daher zur Lösung unseres Minimalproblems nur die Funktion $\Pi^{(1)}$ zu studieren.

§ 7. Der Anteil $\Pi^{(1)}$ des Grundpotentials. Wir führen nun statt der z_i die neuen Variablen

$$x_i = 2z_i - 1 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (37)$$

ein; dann wird

$$\Pi_{(z)}^{(1)} = \Pi^{(1)}\left(\frac{x+1}{2}\right) = \frac{1}{\pi} \sum_q \frac{e^{-\frac{\pi^2}{4\tau^2} R_{2q}^2 - 1 - x}}{R_{2q}^2 - 1 - x} - \frac{2\tau}{\sqrt{\pi}}. \quad (38)$$

Wir wollen nun

$$f(s) = \frac{e^{-\lambda s}}{s}, \quad \lambda = \frac{\pi^2}{4\tau^2} \quad (39)$$

setzen; dann kann man die in $\Pi^{(1)}$ auftretende Reihe schreiben:

$$P(x) = \sum_q f(R_{2q-1}^2 - x). \quad (40)$$

Dabei erfüllt die Funktion f und ihre Ableitungen für $s > 0$ folgende Ungleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a)} \quad & f(s) = \frac{e^{-\lambda s}}{s} > 0, \\ \text{b)} \quad & f'(s) = -\frac{e^{-\lambda s}}{s} \left(\lambda + \frac{1}{s} \right) < 0, \\ \text{c)} \quad & f''(s) = \frac{e^{-\lambda s}}{s} \left(\lambda^2 + \frac{2\lambda}{s} + \frac{2}{s^2} \right) > 0, \\ \text{d)} \quad & 2sf''(s) + 3f'(s) = e^{-\lambda s} \left(2\lambda^2 + \frac{\lambda}{s} + \frac{1}{s^2} \right) > 0. \end{aligned} \right\} s > 0. \quad (41)$$

Wir werden zeigen, daß für jede Funktion $f(s)$, die die Ungleichungen (41) erfüllt, die durch die Reihe (40) dargestellte periodische Funktion P im Nullpunkt ein Minimum hat.

Wir denken uns auf den Punkt x eine der 48 Operationen der holloedrischen Gruppe des regulären Systems ausgeübt, wodurch er in einen Punkt $x^{(j)}$ übergeht; die Koordinaten $x_1^{(j)}, x_2^{(j)}, x_3^{(j)}$ entstehen also aus x_1, x_2, x_3 , indem man diese einer der 6 Permutationen

$$123 \quad 231 \quad 312 \quad 132 \quad 213 \quad 321$$

und einer der 8 Vorzeichenvertauschungen

$$\begin{array}{ccc} + & + & + \\ + & + & - \\ + & - & + \\ - & + & + \end{array} \quad \begin{array}{ccc} - & - & - \\ - & - & + \\ - & + & - \\ + & - & - \end{array}$$

unterwirft.

Ersetzt man in (40) x durch $x^{(j)}$, so bleibt offenbar $P(x)$ un geändert. Addiert man diese 48 verschiedenen Ausdrücke für $P(x)$, so erhält man

$$P(x) = \frac{1}{48} \sum_q \Psi_q(x), \quad (42)$$

wo

$$\Psi_q(x) = \sum_{j=1}^{48} f(R_{2q-1}^2 - x^{(j)}) \quad (43)$$

gesetzt ist.

In (42) kann man nun die Summation auf den Teil des Gitters beschränken, der durch die Ungleichungen

$$q_1 \geq q_2 \geq q_3 \geq 1$$

charakterisiert ist und den 48. Teil des Raumes erfüllt. Dann wird

$$P(x) = \sum_{q_1=1}^{\infty} \sum_{q_2=1}^{q_1} \sum_{q_3=1}^{q_2} \Psi_q(x). \quad (44)$$

Diese Darstellung setzt in Evidenz, daß die Funktion $P(x)$ bereits alle ihre Werte in demjenigen Teile des Würfels $-1 < x_i < 1$ annimmt, der durch die Ungleichungen

$$1 > x_1 > x_2 > x_3 > 0$$

gekennzeichnet ist; der Würfel besteht aus 48 kongruenten Teilen, die samt dem Wertevorrat von $P(x)$ durch die Operationen der regulären Holoedrie auseinander hervorgehen.

Aus der Stetigkeit von $P(x)$ und seinen Ableitungen folgt sodann, daß die Ableitung von $P(x)$ in der Richtung der Normalen jeder Symmetrieebene dieser Gruppe von Deckoperationen verschwindet; insbesondere ist

$$\text{längs der Ebene } x_1 = 0: \frac{\partial P}{\partial x_1} = 0,$$

$$\text{„ „ „ } x_2 = 0: \frac{\partial P}{\partial x_2} = 0,$$

$$\text{„ „ „ } x_3 = 0: \frac{\partial P}{\partial x_3} = 0.$$

Folglich verschwinden im Nullpunkt alle drei Ableitungen; in diesem hat also $P(x)$ ein Extremum.

Wir zeigen jetzt, daß dieses ein relatives Minimum ist. Das ist nämlich bereits für jede der Funktionen $\Psi_q(x)$ der Fall, durch deren Summation $P(x)$ entsteht. Wir bilden die Ableitungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Psi_q}{\partial x_i} &= -2 \sum_{j=1}^{48} f'(R_{2q-1-x}^{(j)}) \sum_k (2q_k - 1 - x_k^{(j)}) \frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_i}, \\ \frac{\partial^2 \Psi_q}{\partial x_i \partial x_h} &= 2 \sum_{j=1}^{48} \left\{ 2 f''(R_{2q-1-x}^{(j)}) \sum_{kl} (2q_k - 1 - x_k^{(j)}) (2q_l - 1 - x_l^{(j)}) \frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_i} \frac{\partial x_l^{(j)}}{\partial x_h} \right. \\ &\quad \left. + f'(R_{2q-1-x}^{(j)}) \sum_k \left[\frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_i} \frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_h} - (2q_k - 1 - x_k^{(j)}) \frac{\partial^2 x_k^{(j)}}{\partial x_i \partial x_h} \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

10*

Nun sind $x_1^{(j)}$, $x_2^{(j)}$, $x_3^{(j)}$ Permutationen von $\pm x_1, \pm x_2, \pm x_3$; daher verschwinden sie zugleich mit x_1, x_2, x_3 , ferner sind die Ableitungen $\frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_i} = \pm 1$ oder 0, und die zweiten Ableitungen $\frac{\partial^2 x_k^{(j)}}{\partial x_i \partial x_h} = 0$. Sodann findet man leicht

$$\sum_{j=1}^{48} \frac{\partial x_k^{(j)}}{\partial x_i} \frac{\partial x_l^{(j)}}{\partial x_h} = \begin{cases} 16 & \text{für } i = h, k = l, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (46)$$

Setzt man nun in (45) $x_1 = x_2 = x_3 = 0$, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Psi_q}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{\partial^2 \Psi_q}{\partial x_i \partial x_h} &= \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq h, \\ 32 [2 R_{2q-1}^2 f''(R_{2q-1}^2) + 3 f'(R_{2q-1}^2)] & \text{für } i = h. \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Daher folgt für die Entwicklung von Ψ_q in der Umgebung des Nullpunktes:

$$\Psi_q = \Psi_q^0 + 32 [2 R_{2q-1}^2 f''(R_{2q-1}^2) + 3 f'(R_{2q-1}^2)] \cdot (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) + \dots$$

Wegen der Voraussetzung (41d) folgt hieraus die Existenz eines relativen Minimums im Nullpunkt.

Dasselbe gilt nach (44) auch für $P(x)$.

Der Beweis, daß dieses relative Minimum den absolut kleinsten Wert von $P(x)$ darstellt, ist mir nicht gelungen.

Nehmen wir es an, so folgt für die Funktion $\Pi^{(1)}$, die man nach (38) und (40) in der Form

$$\Pi^{(1)}(z) = \Pi^{(1)}\left(\frac{x+1}{2}\right) = \frac{1}{\pi} P(x) - \frac{2\tau}{\sqrt{\pi}}$$

schreiben kann, daß $\Pi^{(1)}(z)$ bei $z_i = \frac{1}{2}$ sein Minimum hat, und nach dem Resultat des § 6 überträgt sich dasselbe auf das Grundpotential Π . Das kleinste Eigenpotential entspricht dann den Indizes

$$z_i = \frac{k_i}{n} = \frac{1}{2}, \quad k_i = \frac{n}{2};$$

dazu gehört nach (16') mit Rücksicht auf die Nebenbedingung (13) die Ladungsverteilung

$$\varepsilon_{p_i, \frac{n}{2}} = \cos \pi(p_1 + p_2 + p_3) = (-1)^{p_1 + p_2 + p_3}, \quad (48)$$

also die des Steinsalzgitters. Die zugehörige minimale Energie ist

$$\Phi_{\frac{n}{2}} = \frac{n^3}{2} \Pi\left(\frac{1}{2}\right). \quad (49)$$

Göttingen, August 1921.

Beitrag zur Born-Brodyschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen.

Von A. Magnus in Tübingen.

(Eingegangen am 27. September 1921.)

Das von Born und Brody¹⁾ aufgestellte Gesetz, daß bei hohen Temperaturen, falls die Atomwärme C_v den Wert $3R = 5,956 \text{ cal}$ überschreitet, ihre Temperaturabhängigkeit durch eine Gerade dargestellt wird, die, zum absoluten Nullpunkt extrapoliert, den Zahlenwert $3R$ ergibt, ist an meinen Messungen²⁾ am Platin geprüft worden. Das Ergebnis der Rechnung ist aber noch nicht recht überzeugend, weil die Extrapolation zu einem etwa 2 Proz. zu kleinen Werte führt. Die Verfasser führen diese Abweichung mit Recht auf die Unsicherheit bei der Reduktion von C_p auf C_v zurück. Darum soll im folgenden versucht werden, diese Reduktion unter kritischer Verwendung des vorhandenen Zahlenmaterials etwas genauer durchzuführen.

In der Formel: $C_p - C_v = \frac{9\alpha^2 A}{\kappa \rho} T$ soll α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, A das Atomgewicht, κ die Kompressibilität, ρ die Dichte und T die absolute Temperatur bedeuten. Da κ mit der Temperatur wächst und ρ abnimmt, wird, da beide Änderungen nur gering sind, ein sehr kleiner Fehler übrigbleiben, wenn man ihr Produkt, also den Nenner, konstant gleich dem bei Zimmertemperatur dafür ermittelten Wert annimmt. Das Atomgewicht ist absolut konstant, so daß nur die Veränderlichkeit von α noch zu berücksichtigen ist.

Für den Ausdehnungskoeffizienten des Platins bei höheren Temperaturen liegen drei von Henning³⁾ sehr sorgfältig ausgeführte Messungen vor, und zwar im Gebiete von 16 bis 250°, 500 und 1000°, aus denen hervorgeht, daß α mit der Temperatur etwa linear ansteigt. Man wird daher ohne nennenswerten Fehler den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen zwei Temperaturen gleich dem wahren bei der Mitteltemperatur setzen dürfen. Von den drei so definierten wahren Ausdehnungskoeffizienten kann man für die vorliegende Rechnung aber nur diejenigen bei 258 und 508° verwenden, weil der niedrigste, für 133° geltende in ein Temperaturgebiet fällt, in dem,

1) M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. 6, 132, 1921.

2) A. Magnus, Ann. d. Phys. (4) 48, 983, 1915.

3) Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

wie ich zeigte¹⁾, die Atomwärme gerade erst anfängt, einen geradlinigen Temperaturverlauf anzunehmen.

Setzt man²⁾: $\alpha = 0,40 \cdot 10^{-12} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$, $A = 195,2$, $\rho = 21,44$, so erhält man:

Tabelle 1.

T	$\alpha \cdot 10^6$	$C_p - C_v$	C_p	C_v
531	9,55	0,237	6,459	6,222
781	10,21	0,399	6,746	6,347

Legt man durch die so bestimmten Werte von C_v eine gerade Linie, so gibt sie, bis zum absoluten Nullpunkt extrapoliert, den Wert 5,957. Die Übereinstimmung mit der Theorie läßt also nichts zu wünschen übrig.

Allerdings liegen, wenn man diese Art der Berechnung anwendet, falls C_p genau geradlinig verläuft, die Werte von C_v streng genommen auf einer gekrümmten Kurve. Für die Zwischentemperatur $T = 656$ würde daher der aus C_p berechnete Wert von $C_v = 6,290$, während sich der geradlinig aus den zwei anderen Werten interpolierte zu 6,285 mit einer Abweichung von weniger als 0,1 Proz. ergeben würde. Die Krümmung der Kurve ist also außerordentlich klein. Wahrscheinlich ist es, daß C_v ganz geradlinig verläuft und C_p die angegebene schwache Krümmung im umgekehrten Sinne zeigt, die wegen ihrer Geringfügigkeit aus den Messungen nicht sicher hervorgeht. Eine Andeutung für die Richtigkeit dieser Annahme ist darin zu finden, daß ein Versuch, meine Messungen durch eine dreigliedrige Formel darzustellen³⁾, für das quadratische Glied ein positives Vorzeichen, also ein beschleunigtes Wachsen von C_p mit der Temperatur ergab, wie es bei linearer Zunahme von C_v zu erwarten ist. Die Messungen am Platin sprechen also in jeder Weise für die strenge Richtigkeit der Born-Brodyschen Theorie.

Die einzigen Messungen, die sonst noch zur Prüfung der Theorie geeignet schienen, sind die von Frazier und Richards⁴⁾ am Kupfer bis 1000° ausgeführten. Doch wird die Berechnung wesentlich unsicherer, weil entsprechend dem im Vergleich zu Platin größeren ν -Werte für Kupfer höhere Temperaturen zur Berechnung gewählt werden müssen, während die Henningschen Messungen des Aus-

¹⁾ l. c., S. 998.

²⁾ Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

³⁾ l. c., S. 996.

⁴⁾ Richards und Frazier, Chem. News 68, 1893.

dehnungskoeffizienten sich nur bis 500° erstrecken, so daß eine ziemlich weite Extrapolation nötig ist, die linear ausgeführt wurde. Die Berechnung ergibt unter Verwendung von $\kappa = 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$, $\rho = 8,93$ und $A = 63,57$:

Tabelle 2.

T	$\alpha \cdot 10^5$	$C_p - C_v$	C_p	C_v
773	2,01	0,59	7,08	6,49
1273	2,41	1,40	8,25	6,85

Die Extrapolation zum absoluten Nullpunkt führt auf $5,93$, einen in Anbetracht der Unsicherheit der verwandten Zahlen recht gut stimmenden Wert.

Auf ein Konvergieren der bei höheren Temperaturen bestimmten geradlinigen Temperaturkurven für die Atomwärmen der Metalle gegen einen gemeinsamen, beim absoluten Nullpunkt zu etwa $5,5$ angegebenen Zahlenwert habe ich in Gemeinschaft mit Lindemann¹⁾ schon hingewiesen. Daß dieser empirisch gefundene Wert so tief liegt, rührt erstens davon her, daß C_p statt C_v extrapoliert wurde, und zweitens von den bei höheren Temperaturen fast stets zu großen Zahlenwerten der Messungen älterer Beobachter, beides Gründe, die zu steile Kurven ergeben. Durch die Born-Brodysche Theorie hat die von uns beobachtete Regelmäßigkeit nunmehr eine schöne Deutung erfahren.

Tübingen, September 1921.

¹⁾ A. Magnus und F. A. Lindemann, ZS. f. Elektrochem. **16**, 269, 1910.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Karl Uller: „Tonerzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen“¹⁾.

Von **G. Schweikert** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. Sept. 1921.)

Ich erlaube mir, nachstehend einige Ausführungen an die genannte Arbeit des Herrn Uller zu knüpfen, da mir die dort skizzierte neue Theorie des Resonanzphänomens in abgegrenzten Lufträumen nicht haltbar zu sein scheint und die an sie anzuschließende mathematische Analyse des Resonanzvorganges kaum zahlenmäßige Resultate liefern dürfte, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Zudem ist der Vorwurf der völligen Unzulänglichkeit und Unhaltbarkeit der elementaren Theorie und ihrer Erweiterung durch Helmholtz nicht im vollen Umfange zu Recht bestehend.

Herr Uller geht bei seiner Theorie von dem Begriff der „gebundenen elastischen Oberflächenwelle“ aus, wie sie auftreten an einer Unstetigkeitsfläche (U-Fläche), d. h. an einer Fläche unstetiger Änderung „der Massendichte und Deformationseigenschaften des Mittels“, oder kürzer und wesentlicher ausgedrückt: an einer Fläche, in der eine sprunghafte Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schwingungsenergie (denn dieses ist das Wesentliche der Erscheinung) stattfindet. Diese „gebundenen Verzerrungswellen“ bestehen aus zwei Teilen, zwei „Wellenflanken“, die an der Trennfläche zweier Körper oder verschieden bewegter Teile ein und desselben Körpers^(?) entlang laufen. Bei Anregung der Resonanz soll „meistens ein Wellenspektrum erregt werden“, und zwar zunächst in der festen Wandung des Resonators. Dadurch nun, daß die U-Fläche, die den Luftraum des Resonators begrenzt, geschlossen ist, sollen gewisse Wellenlängen die Herrschaft erlangen, indem „an der Innen- und Außenseite der Wandung gebundene Wellen so nach dem Pfeifenrande und um ihn herumlaufen, daß sich an der Mündung vom Rande aus in das stetige Mittel hinein mehr oder weniger scharfe Knotenflächen^(?) der Verdünnung ausbilden; so auch im Innern der Wandung und im Binnenraum der Pfeife“. Das Wesentliche beim Eigentönen besteht „in dem Gegeneinanderlaufen gewisser gebundener Wellen in einer geschlossenen U-Fläche von solchen Wellenlängen, daß angenähert

¹⁾ ZS. f. Phys. 6, 100, 1921.

stehende Wellenzustände erreicht sind“. Die Wellenflanken in der gut schalleitenden Wandung sind die wichtigeren, die das Resonanzphänomen eigentlich bedingenden!

Demgegenüber möchte ich zunächst darauf hinweisen, daß doch ohne Zweifel die „gebundene Verzerrungswelle“ eine ganz andere Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben muß, als die Wellen in der eingeschlossenen Luft, so daß die „Wellenflanke“ in der Wandung viel größere Wellenlänge hat, als die Wellen in Luft. Ich sehe daher nicht ein, wie aus den Längendimensionen geschlossener U-Flächen (die doch sehr stark, z. B. bei der offenen Pfeife mit der Dicke der Wandung und dem Rohrdurchmesser variieren können, ohne die Tonhöhe der Resonanz wesentlich zu beeinflussen) eine Tonhöhe der Resonanz sich ergeben kann, deren Wellenlänge außerordentlich von derjenigen abweichen müßte, die durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwingungsenergie in Luft bestimmt ist. Solange das Ergebnis der an die speziellen Vorstellungen sich anschließenden mathematischen Analyse dieser Erscheinungen fehlt, läßt sich von einem Beweis der neuen Theorie nicht reden, und die Übereinstimmung dieser Analyse mit den beschriebenen Erscheinungen scheint mir aus den angeführten Gründen vorerst zweifelhaft. Zudem kann man sich leicht und einfach davon überzeugen, daß selbst dann, wenn man die Schwingungen einer festen elastischen Röhrenwand (von außen) vollständig dämpft, gleichwohl der Resonanzvorgang unvermindert in die Erscheinung tritt.

Als Beweis für seine Theorie zieht Herr Uller die Erscheinungen bei tönenden, offenen Pfeifen heran, indem er die bisherige Annahme einer Reflexion der Luftschwingungen am offenen Ende als unhaltbar hinstellt; denn „es lassen sich keine Gründe angeben, weshalb und wo eine U-Fläche in einem homogenen Mittel sich ausbilden soll. Die Erfahrung weiß auch nichts davon. Sie stellt sogar (?) fest, daß an der Mündung eine lebhafte Massenbewegung auftritt, eine Tatsache, die direkt gegen eine U-Fläche spricht (?). Der Schwingungszustand der Binnenluft kann also unmöglich von gegeneinander laufenden freien Wellen herrühren. Wir erkennen die Unwahrheit der Reflexionsbehauptung!“

Dementsprechend hält Herr Uller auch die Erweiterung der Elementartheorie der offenen Pfeifen durch Helmholtz und die dieser zugrunde liegende Voraussetzung, daß „der Wellenvorgang in Luft das Wesentliche sei, und daß an der äußersten Knotenfläche (?), derjenigen der Mündung, Reflexion der auslaufenden Wellen erfolge“, für physikalisch unhaltbar und hebt ausdrücklich und aufs stärkste die

scharfen und wesentlichen Gegensätze seiner Theorie zu diesen Vorstellungen hervor. Dagegen ist zu sagen, daß ich in einer Arbeit, betitelt: „Einfache harmonische Schwingungen der Luft in Röhren usw.“¹⁾, auf das ausführlichste gezeigt habe, daß die Elementartheorie in richtiger Erweiterung und strenger Durchführung alle auftretenden Erscheinungen der Resonanz in offenen wie geschlossenen Röhren vollständig und einfach zu erklären vermag. Auch ich habe dort bereits darauf hingewiesen, daß es von vornherein zunächst unverständlich ist, wie eine Reflexionserscheinung innerhalb ein und desselben Mediums am offenen Ende einer Röhre auftreten könne, und habe dann scharf unterschieden zwischen der Reflexion durch „Energienstauung“ und der Reflexion durch „Energieverflachung“. Dieses sind die wesentlichen Ursachen der beiden Arten von Resonanzerscheinungen. Die Reflexion durch Energienstauung erfolgt an einer U-Fläche gegen ein Mittel mit geringerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schwingungsenergie, die Reflexion durch Energieverflachung hingegen tritt an Flächen auf, wo diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit sprunghaft zunimmt. Wie sich im ersten Falle als (ideale) Grenze der Reflexion durch Energienstauung diejenige an einer vollkommen festen Wand in Form der Hinderung jeder weiteren Ausbreitungsmöglichkeit ergibt, so wird auch ohne weiteres verständlich, daß im zweiten Falle bei der Reflexion durch Energieverflachung ein analoges Phänomen an der Öffnung einer Röhre in den freien Luftraum dadurch hervorgerufen werden muß, daß sich die Schwingungsenergie nicht wie innerhalb der Röhre nur in einer Dimension, sondern an der Öffnung plötzlich nach allen drei Dimensionen des Raumes ausbreiten kann. Führt man die hieraus folgende, einfache Tatsache, daß an der Mündung der Röhre die Amplitude der Verdichtungswellen beträchtlich kleiner werden muß als innerhalb der Röhre, in Form eines sehr einfachen Ansatzes in die mathematische Beschreibung des Vorganges ein, so ergeben die Formeln ohne weiteres, daß als Folge dieses Umstandes sich in der Röhre ein Zustand der Luftschwingungen ausbilden muß, welcher mit einer stehenden Welle, die durch Interferenz zweier fortschreitenden Wellen hervorgerufen wird, vollkommen identisch ist, so daß also die Vorstellung einer Reflexion der Luftschwingungen innerhalb der Röhre am offenen Ende völlig zu Recht besteht; aber natürlich muß die Reflexion hier in einem Wellenbauch, d. h. einer Stelle maximaler Massenbewegung erfolgen im Gegensatz zu der Reflexion durch Energienstauung, die stets in einer Knotenfläche, d. i. einer Fläche

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 52, 333, 1917.

maximaler Dichteänderungen (oder minimaler Massenströmung) erfolgt. Hinsichtlich der genauen und strengen Ausführung und aller Einzelheiten verweise ich auf meine oben zitierte Arbeit.

Ferner führt Herr Uller gegen die elementare (Helmholtzsche) Theorie den Einfluß der Röhrenwandung und des Röhrendurchmessers auf die Tonhöhe einer Pfeife ins Feld. Er weist auf die bekannten Tatsachen hin: „Daß ein Rohr aus Filz — innen mit Seidenpapier ausgeklebt — überhaupt nicht tönen kann“, daß die Kirchhoff-Helmholtzsche Theorie der Verringerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Luftschwingungen in Röhren durch die experimentelle Erfahrung in keiner Weise bestätigt wird. Auch diese Tatsachen habe ich bereits in meiner Arbeit eingehend diskutiert und ihre völlige Aufklärung in der elementaren Theorie gegeben, dadurch, daß ich die Absorption der Schwingungsenergie innerhalb der Röhren und die Unvollkommenheit der Reflexion am Ende der Röhre in Rechnung setzte. Es ergibt sich dann ohne jede Schwierigkeit eine Beziehung zwischen der Größe der Absorption und der Reflexion einerseits und der (reduzierten) Länge der tönenden Röhre (gegenüber der idealen Länge einer ganzen Anzahl halber bzw. einer ungeraden Anzahl viertel Wellenlängen des betreffenden Tones in Luft) andererseits, die zudem eine merkwürdige Analogie zu der Kirchhoff-Helmholtzschen Formel zeigt, welche auf Grund ganz anderer Vorstellungen über die Ursache des in Frage stehenden Phänomens gewonnen wurde! Insbesondere ergibt sich aus dem mathematischen Ansatz ohne weiteres in einfacher, logischer Deduktion, daß für einen gegebenen Ton eine einfache Bedingung zwischen den Größen der Absorption, Reflexion und Wellenlänge erfüllt sein muß, damit überhaupt noch stehende Wellen in der ganzen Länge der Röhre zustande kommen und somit Resonanz auftreten kann. Daraus erklärt sich evident und läßt sich zahlenmäßig berechnen, daß in längeren Röhren, wo die Absorption der Schwingungsenergie (wie z. B. besonders bei Filz) eine gewisse Grenze überschreitet, keine Resonanz auftreten kann, daß ferner tiefere Töne (mit längeren Wellen) nur in hinlänglich weiten Röhren gute Resonanz hervorrufen, daß eine Verschiebung der Wellenknoten und -bäuche innerhalb der Röhre stattfindet, die von der Größe der Absorption und Reflexion abhängt, daß überhaupt alle Umstände, welche die Absorption der Schwingungsenergie im Verlauf der Röhre erhöhen, den Resonanzton erniedrigen müssen.

Auch habe ich darauf hingewiesen, daß die berühmte Helmholtzsche Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit einem offenen Ende, unter gewissen, genau formulierten Voraussetzungen entwickelt,

nichts anderes liefert wie eine Berechnung der Größe der Reflexion am offenen Röhrenende, wie sie durch die Form der Mündung und die Art des Ausbreitungsvorganges der Schwingungen beim Übergang in den freien Raum bedingt ist, daß hingegen die dort abgeleitete Beziehung zwischen der wahren und (infolge der unvollkommenen Reflexion) reduzierten Rohrlänge bei (maximaler) Resonanz lediglich auf einem Analogieschluß von magnetischen Vorgängen her beruht, der seine Berechtigung nur herleitet aus gewissen analogen Erscheinungen zwischen stehenden Wellen in einer offenen Röhre und der Verteilung der magnetischen Kraftlinien beim Übertritt aus engen (zylindrischen) Stäben in große kompakte Eisenmassen von beträchtlich größeren Dimensionen als der Stabdurchmesser. Hinsichtlich genauer Information und aller Einzelheiten verweise ich wiederum auf meine mehrfach erwähnte, ausführliche Arbeit.

Daß endlich ein notwendiger Zusammenhang zwischen der Theorie der Erregung fortschreitender Luftschwingungen durch Ausbreitung elastischer Schwingungen eines festen Körpers durch seine Oberfläche hindurch einerseits und der Erklärung des Resonanzvorganges in abgegrenzten Luftvolumina andererseits bestehe, sehe ich nicht ab. Für ersteren Prozeß mag die Ullersche Theorie der gebundenen Oberflächenwellen Gültigkeit besitzen, da ja hier die Tonhöhe offenkundig nur durch die Dimensionen und Eigenschaften des die Luftschwingungen erregenden festen Körpers bedingt ist.

Charlottenburg, 21. September 1921.

Das Röntgen-Faserdiagramm.

Von M. Polanyi in Berlin-Dahlem.

(Erste Mitteilung.)

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1921.)

Inhaltsübersicht.

Einleitung. Experimentelle Grundlagen, entferntere Ziele.

Allgemeines. 1. Einfache und mehrfache ideale sowie reale Faserstruktur. Paratropie. Ideales und reales Faserdiagramm. — 2. Grundzüge der Ableitung der Faserdiagramme. Ersetzung des faserstruierten Körpers durch eine Anzahl spezifisch reflektierender Punkte einer Kugel: Netzebenenkreispaaire, Netzebenenengürtelpaare. — 3. Netzebenenengruppe. Engere Zielsetzung: Konstruktion des Teildiagramms einer Netzebenenengruppe.

A. Ideale Faserdiagramme (Punktdiagramme).

I. Ideales Diagramm bei rechtwinkliger Stellung der Faserachse zum Strahl. 1. Rechtwinkliges Faserdiagramm und rechtwinkliges Teildiagramm. — 2. Ein spezifisch reflektierendes Netzebenenkreispaar vertritt eine Netzebenenengruppe. — 3. a) Reflexionskreis, als Vertreter aller denkbaren reflektierenden Lagen eines Flächenkomplexes (bei bestimmter Wellenlänge). b) Nur jene Punkte des Netzebenenkreispaares reflektieren, an denen diese den Reflexionskreis schneiden. 4. Das Teildiagramm einer Netzebenenengruppe ist ein doppelt symmetrisches Vierpunktdiagramm. Entartungsfälle. Paratrophe Zone. — 5. Diatrophe Ebenen. Diatrophe Netzebenen werden durch die Kugelpole repräsentiert; reflektieren nur bei schiefer Stellung. — 6. Berechnung von Zentralabstand und Richtungswinkel eines Vierpunktdiagramms. — 7. a) Die Reflexionen verschiedener Ordnung liegen auf radialen, schwach gekrümmten Linien. b) Bremsstrahlung zeichnet diese Linien im Diagramm ein (Radialdiagramme).

II. Ideales Faserdiagramm bei schiefer Stellung der Faserachse zum Strahl. 1. Schiefes Diagramm. Netzebenenkreispaar in schiefer Stellung. — 2. Anzahl der Diagrammpunkte von Faserstellung abhängig. Auftreten und Verschwinden eines Punktpaares erfolgt auf der Mittellinie. — 3. Vertikale Symmetrieachse im Diagramm. — 4. Berechnung der beiden Richtungswinkel eines schiefen Diagramms. — 5. Wanderung der Punkte eines rechtwinkligen Vierpunktdiagramms bei Schiefstellung der Faserachse, und zwar a) für den Fall, daß der Netzebenenkreis kleiner ist als Reflexionskreis; b) für den Fall, daß der Netzebenenkreis größer ist als Reflexionskreis. — 6. Auftreten neuer Punkte bei Schiefstellung der Faserachse; Wandern und Verschwinden derselben a) für den Fall, daß der Netzebenenkreis kleiner ist als Reflexionskreis; b) für den Fall, daß der Netzebenenkreis größer ist als Reflexionskreis; c) für diatrophe Netzebenen.

B. Reale Faserdiagramme (Streifendiagramme).

1. a) Im realen Fall gelten die idealen Formeln für die Intensitätsmaxima des Röntgeneffekts. b) Breite der Netzebenenengürtelpaare, Streuungswinkel. — 2. Rechtwinkliges Vierstreifendiagramm. Symmetrie wie beim rechtwinkligen Vierpunktdiagramm. — 3. a) Zusammenfließen eines Streifenpaares durch Streuung: zweifaches Intensitätsmaximum. Streuungstreifen

mit einfachem Intensitätsmaximum. b) Bedingungsgleichungen für das Auftreten von Streuungsdiagrammen. c) Überführung eines Streuungsdiagramms in ein normales Diagramm. — 4. a) Längenänderung der Streifen bei Wanderung. b) Auftreten und Verschwinden von Streifen bei Schiefstellung der Faserachse. c) Auftreten von Debye-Scherrer-Kreisen bei Parallelstellung der Faserachse. — 5. Ein Kugelkalottenpaar als Substituent einer diatropen Netzebene im realen Falle. Reflexionsbedingungen desselben.

C. Gesamtdiagramm.

Superposition der Teildiagramme. Gesamtsymmetrie gleich jener der einzelnen Teildiagramme. Stärkere Belegung der Diagrammkreise im Falle reichhaltiger Flächenkomplexe.

Diese Arbeit enthält eine Anzahl geometrischer Beziehungen, die zur Analyse von röntgenographischen Befunden im hiesigen Institute gedient haben. Eine vorläufige Mitteilung einiger derselben sowie auch der Resultate der Analyse ist zum Teil bereits gemacht worden¹⁾. Eingehende Darstellungen sollen nach Vorausschickung der theoretischen Grundlagen erfolgen²⁾.

Die vorliegenden Untersuchungen gingen aus von der Auffindung neuartiger monochromatischer Röntgendiagramme, der Faserdiagramme, durch Herzog und Jancke³⁾ und P. Scherrer⁴⁾. Es wurde zunächst der Beweis erbracht, daß diesen Diagrammen eine besondere „Faserstruktur“ zugrunde liegt, die in einer — nachfolgend genauer beschriebenen — Gleichrichtung der Kristallite besteht. Dadurch war eine prinzipiell neue Anwendungsmöglichkeit der Röntgenographie gegeben: Bestimmung der Anordnung der Kristallite.

Ein ausgedehnter Anwendungsbereich dieser Methode ergab sich durch den Befund, daß mechanisch bearbeitete Metalle Faserstruktur haben. In einer Reihe von Fällen konnte die Anordnung der Kristallite in hartgezogenen Drähten erschlossen werden⁵⁾.

Eine weitere Entwicklung war ermöglicht durch den Umstand, daß die geometrische Untersuchung der Faserdiagramme zum Resultate führte, daß die Struktur des Einzelkristallits in demselben auf eigen-

¹⁾ ZS. f. Phys. **3**, 343, 1920. Die Naturwissenschaften **9**, 288, 337, 1921. Becker, Herzog, Jancke, Polanyi, ZS. f. Phys. **4**, 61, 1921.

²⁾ Da hiermit die vorliegende Abhandlung gleichsam als Nachschlagstelle gedacht ist, auf die wir sehr oft Bezug nehmen werden, so ist eine nicht zu knappe Abfassung bevorzugt worden. Wir hoffen hierdurch später viel Raum zu sparen.

³⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 2162, 1921. ZS. f. Phys. **3**, 343, 1920.

⁴⁾ In Zsigmondy Kolloidchemie, 3. Aufl. (1920), S. 408.

⁵⁾ Siehe nachfolgende Abhandlung von M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg.

artige Weise zum Ausdruck kommt, so daß wesentliche Merkmale der Kristallstruktur leicht zu erkennen sind, falls Faserdiagramme vorliegen. Eine Anwendung der gefundenen Beziehungen wurde an Cellulose durchgeführt¹⁾.

Nachdem es sich inzwischen gezeigt hatte, daß die Methode von Debye-Scherrer für Strukturbestimmungen an organischen Kristallen meistens nicht anwendbar ist, so lag die Tendenz nahe, diese durch Versuchsbedingungen zu ersetzen, bei der das Untersuchungsobjekt Faserdiagramme liefert¹⁾.

Die vorliegende erste Mitteilung enthält von den geometrischen Beziehungen, die bei diesen Untersuchungen verwendet worden sind, bloß jene allgemeineren Sätze, bei denen die Struktur des Einzelkristallites keine Rolle spielt, dagegen folgen jene Merkmale des Faserdiagramms, die mit der Struktur der Kristalle auf spezielle Weise zusammenhängen, in der zweiten und dritten Mitteilung. Ebenso werden dort die Methoden angegeben, nach denen man die Kristallstruktur aus den Faserdiagrammen erkennt.

Allgemeines.

1. Wir sagen, daß ein kristallinischer Körper einfache ideale Faserstruktur hat, wenn in ihm eine bestimmte kristallographische Richtung \mathfrak{B} aller Kristallite parallel zu einer bestimmten Richtung \mathfrak{F} des Körpers steht.

\mathfrak{F} ist die Faserachse des Körpers und \mathfrak{B} die kristallographische Richtung, nach der der Körper gefasert ist.

Mehrfache ideale Faserstruktur entsteht, wenn die Kristallite derart angeordnet sind, daß sie sich in Gruppen teilen lassen, in denen je verschiedene kristallographische Richtungen ($\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$) parallel zu ein und derselben Richtung (\mathfrak{F}) des Körpers liegen. Ein solcher Körper ist nach den kristallographischen Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ gefasert. Die nach den verschiedenen kristallographischen Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ gefaserten Kristallitgruppen nennen wir die „Fasergruppen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ “. Wird die Anzahl der Fasergruppen groß, so entstehen alle möglichen Orientierungen der Kristallite und es entartet die Faserstruktur zu völliger Unordnung.

Kristallographische Richtungen, die sich bei Faserstruktur parallel zur Faserachse einstellen, nennen wir paratrop. Insofern es vorkommt, daß die Kristallite irgendeine der kristallographisch verschiedenen

¹⁾ Vgl. Naturwissenschaften, I. c. In einer nachfolgenden Mitteilung wird auch eine Anordnung beschrieben, bei der man durch Drehen von Kristallbündeln oder eines Kristallsplitters Faserdiagramme erzeugt.

Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ — z. B. die Richtung \mathfrak{B}_1 — in mehreren nicht-parallelen Lagen enthalten, so ist die Paratropie von \mathfrak{B}_1 so zu verstehen, daß in der Fasergruppe \mathfrak{B}_1 eine der \mathfrak{B}_1 -Richtungen der Einzelkristallite parallel zu \mathfrak{F} steht. Welche dies ist, danach zu fragen, hat wegen der Identität der verschiedenen gelegenen \mathfrak{B}_1 -Richtungen keinen Sinn. Wir kommen dementsprechend zur Angabe, daß eine bestimmte kristallographische Richtung paratrop ist, vor den verschiedenen gleichwertigen kristallographischen Symbolen, die diese Richtung bezeichnen, ein beliebiges auswählen. Wenn wir z. B. im kubischen System die Paratropie der Würfelkante angeben wollen, so können wir hierfür schreiben: $[100]$ Paratrop usw.¹⁾

Das Wort „ideal“ bei obiger Bezeichnung der Faserstruktur soll den Umstand andeuten, daß sie einen nichtrealisierbaren Grenzfall bedeutet, insofern in Wirklichkeit die Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ nach denen der Körper gefasert ist, nicht exakt parallel zur Faserachse stehen. Man kann die kleinen merklichen Abweichungen von der Parallelstellung berücksichtigen und gelangt so zum Begriff der realen Faserstruktur, der im Abschnitt B. behandelt wird. Als Grundlage werden uns dort die Beziehungen dienen, die wir zuvor im Abschnitt A. für die ideale Faserstruktur ableiten wollen.

Ein Röntgendiagramm, das durch Beugung an einem gefaserten Körper entsteht, nennen wir ein Faserdiagramm, wobei zu bemerken ist, daß wir uns in der Folge nur den Fall der Beugung eines monochromatischen Röntgenstrahles eingehend berücksichtigen, so daß wir das Wort „Faserdiagramm“ meist im engeren Sinne gebrauchen, als Bezeichnung für monochromatische Diagramme.

Ein Faserdiagramm, das von einem ideal gefaserten Körper herührt, heißt ideales Faserdiagramm.

Die Faserdiagramme, die man in Wirklichkeit erzeugen kann, weichen in typischer, mit Hilfe des Begriffes der realen Faserstruktur auch theoretisch verfolgbare Weise von den idealen Diagrammen ab, was uns berechtigt, auch für diese systematisch vom idealen abweichenden Bilder einen besonderen Begriff einzuführen: wir nennen sie „reale Faserdiagramme“.

2. Das Verfahren, das wir zur Ableitung der Faserdiagramme verwenden, wird nachfolgend (Abschnitt A.) in etwas spezieller Form eingeführt, es sei daher hier kurz auf die allgemeinen Zusammenhänge hingewiesen, in die sich diese Methode einfügt.

¹⁾ Über die Möglichkeit, die Faserung durch „diatrophe Ebenen“ zu charakterisieren, siehe nachfolgenden Abschnitt A., I., 6.

Man kann unser Vorgehen auffassen als einen weiteren Ausbau der Braggschen Methode in etwas modifizierter Form. Nach Bragg kann man bekanntlich ein monochromatisches Röntgendiagramm so konstruieren, daß man sich je eine Schar parallel gelegener kristallographisch identischer Netzebenen durch eine einzige Netzebene der Schar ersetzt denkt, der man die Eigenschaft zuschreibt, den Strahl zu reflektieren, wenn er unter einem bestimmten Gleitwinkel auffällt, sonst aber durchzulassen. In diesem Sinne spricht man heute meist statt von dem Beugungseffekt einer Parallelschar identischer Netzebenen einfach von der „Reflexion an einer Netzebene“, die nur unter bestimmtem Gleitwinkel reflexionsfähig ist.

Wir verwenden ein etwas abgeändertes Substitutionsverfahren. An Stelle einer „reflektierenden Netzebene“ setzen wir die beiden Antipodenpunkte einer Kugel, deren Tangentialebene dieser reflektierenden Netzebene gleichgelegen sind, und schreiben diesen Punkten die nämliche Reflexionsfähigkeit zu, wie sie die reflektierende Netzebene besitzt. Man kann das auch so auffassen, daß man zuerst eine reflektierende Netzebene durch zwei gleichgelegene ersetzt — nämlich durch die beiden Tangentialebenen des Antipodenpaares — und sich dann diese Tangentialebenen wieder nach dem elementaren Grundsatz der geometrischen Optik durch die beiden Kugelpunkte vertreten denkt, denen sie anliegen.

Der weitere Ausbau dieses Substitutionsverfahrens besteht nun darin, daß man sich alle Netzebenen des beugenden Körpers, deren Reflexionsfähigkeit überhaupt merklich ist, in der obigen Weise durch die Antipodenpunkte einer Kugel ersetzt. So wird schließlich das ganze beugende Objekt ersetzt durch eine Schar von Punkten auf einer Kugelfläche, deren Reflexionsfähigkeit dieselbe Mannigfaltigkeit aufweist, wie jene der Netzebenen, die sie vertreten.

Liegt der spezielle Fall vor, der uns in der Folge beschäftigen soll, daß der Körper, den man sich nach diesem Substitutionsverfahren ersetzt denkt, Faserstruktur besitzt, so setzen sich die Punkte auf der Kugelfläche zu besonderen Gebilden zusammen, die für Faserstruktur charakteristisch sind. Diese Gebilde sind bei idealer Faserstruktur Paare gleicher Kreise, die sämtlich eine gemeinsame Achse haben; bei realer Faserstruktur verbreitern sich diese Kreise zu Kugelzonen. Eine Reihe solcher Doppelkreise („Netzebenenkreispaares“) oder doppelter Kugelzonen („Netzebenenengürtelpaare“) kann also schließlich das faserstruierte Objekt in allen seinen röntgenographischen Wirkungen ersetzen. Dieses nachfolgend genauer begründete Ergebnis ist für unsere Art, diesen Gegenstand zu behandeln, durchaus wesentlich.

3. Um unsere Zielsetzung genauer zu fassen, haben wir hier noch kurz auf den Begriff der „Netzebenengruppen“ einzugehen.

Aus der Definition der Faserstruktur folgt, daß alle kristallographisch identischen Netzebenen, die gleiche Lage zur Faserachse haben, im faserstruierten Körper gleichwertig sind und wir können daher die Wirkungen solcher Netzebenen gemeinsam betrachten. Dies rechtfertigt die Zusammenfassung solcher Netzebenen zu einer „Netzebenengruppe ($D\varrho$)“, wobei D und ϱ die beiden zur Charakterisierung verwendeten Parameter sind: D der Netzebenenabstand, ϱ der Neigungswinkel der Netzebenennormalen zur Faserachse. Statt „Netzebenengruppe ($D\varrho$)“ verwenden wir meist den kürzeren Ausdruck „Netzebenen ($D\varrho$)“; den Winkel ϱ nennen wir den Richtungswinkel der Netzebenen ($D\varrho$). Im Falle realer Faserung faßt die Netzebenengruppe ($D\varrho$) alle Netzebenen mit dem Netzebenenabstand D zusammen, deren Richtungswinkel nahezu ϱ ist, also etwa zwischen engen Grenzen $\varrho - \Delta\varrho$ und $\varrho + \Delta\varrho$ liegt; ϱ gibt dann den häufigsten Wert des Richtungswinkels jener Netzebenen an, die der Gruppe angehören. Bezüglich der kristallographischen Bezeichnungsweise einer Netzebenengruppe sei folgendes bemerkt. Die Gesamtheit der Netzebenen mit dem Netzebenenabstand D [in abgekürzter Sprache die „Netzebenen (D)“] werden von der Kristallographie zu einem Flächenkomplex zusammengefaßt. Die verschiedenen Flächenkomplexe werden im allgemeinen je nach der Kristallklasse durch verschiedene Namen und Hilfsbezeichnungen gekennzeichnet¹⁾. Eine einfache Symbolik liegt bisher nur für das kubische System vor, wo ein Indizestripel in zugespitzten Klammern, $\langle hkl \rangle$, verwendet wird²⁾. Wir wenden diese bei unseren Arbeiten an und bezeichnen z. B. die Würfelflächen mit $\langle 100 \rangle$, die Rhombendodekaederflächen mit $\langle 110 \rangle$ usw. Oft ist es bequem, bei Nennung der Eigenschaften der Netzebenen (D) einfach von der „Netzebene (D)“ zu sprechen, wie man ja auch von den Eigenschaften „der Würfelfläche“ usw. spricht.

Wir werden im nächsten Abschnitt nachweisen können, daß sich eine Netzebenengruppe nur unter bestimmten Bedingungen im Faserdiagramm bemerkbar macht, daß aber, sobald dies der Fall ist, das Teildiagramm, das von einer Netzebenengruppe herrührt, bereits sämtliche allgemeine Merkmale des Gesamtdiagramms aufweist. Ein Teildiagramm, das von einer Netzebenengruppe herrührt, kann man also als denkbar einfachstes Faserdiagramm auffassen,

¹⁾ Siehe z. B. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 493 (1919).

²⁾ P. Niggli, l. c., S. 467.

und es liegt demnach nahe, die Merkmale eines solchen an diesem einfachsten Falle zu studieren. Eine wesentliche Rolle muß dabei freilich auch die Festlegung der Bedingungen spielen, unter denen eine Netzebenengruppe sich im Faserdiagramm bemerkbar macht. — Dies sind in der Tat die speziellen Aufgaben der nachfolgenden Untersuchung.

Es kann nützlich sein, diese Aufgaben auch noch in der Sprache unseres Substitutionsschemas auszudrücken. Hierzu müssen wir ein Ergebnis verwenden, das wir erst später begründen werden: daß nämlich eine jede Netzebenengruppe sich durch je ein Netzebenenkreispaar, bzw. — im Falle realer Faserstruktur — durch je ein Netzebenen-gürtelpaar substituieren läßt. Unser Ziel ist also in der Folge, die Bedingungen anzugeben, unter denen ein Netzebenenkreispaar (Gürtelpaar) einen monochromatischen Röntgenstrahl reflektiert, und die allgemeinen Merkmale des Teildiagramms abzuleiten, das bei solcher Reflexion entsteht.

A. Ideale Faserdiagramme (Punktdiagramme).

I. Ideales Diagramm bei rechtwinkliger Stellung von \vec{F} zum Strahl.

1. Ein Bild, das bei rechtwinkliger Stellung des Strahles zur Faserachse entsteht, nennen wir ein rechtwinkliges Diagramm. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns nur mit solchen rechtwinkligen Diagrammen, die nach der in Fig. 1 gezeigten Anordnung an einer ebenen photographischen Schicht entstehen. Im vorliegenden Abschnitt A. beschränken wir uns auf ideale Diagramme, wobei wir nur das vorangehend festgesetzte engere Ziel verfolgen, das Teildiagramm zu konstruieren, das einer Netzebenengruppe entspricht. Wir suchen also hier das ideale rechtwinklige Teildiagramm einer Netzebenengruppe abzuleiten.

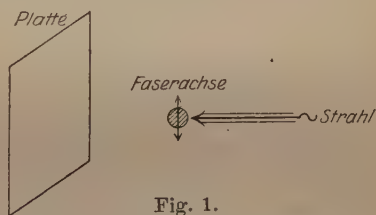


Fig. 1.

2. Netzebenenkreispare. Vor allem haben wir hierzu den eben bereits erwähnten Satz zu beweisen: daß zwei gleiche, auf einer Kugel gelegene koaxiale Kreise zur Vertretung einer Netzebenengruppe (Dq) in röntgenographischer Hinsicht verwendet werden können, wenn die Punkte dieser Kreise unter gleichen Bedingungen

Nun sind offenbar die Lagen, die die Netzebenen ($D\varrho$) in einem ideal gefaserten Körper einnehmen, durch die Punkte der Lagenkugel gegeben, deren Radien mit \mathfrak{F} den Winkel ϱ einschließen. Diese bilden zwei gleich große Kreise, die \mathfrak{F} zur Achse haben und deren Winkelabstand von \mathfrak{F} gleich ϱ ist, wie etwa die Kreise $N_{(D\varrho)}^{(1)}$ und $N_{(D\varrho)}^{(2)}$ in Fig. 2. Hiermit ist also erwiesen, daß ein solches Kreispaar, das wir das Netzebenenkreispaar ($D\varrho$) nennen, bei geeignet angenommener spezifischer Reflexionsfähigkeit der Kugelpunkte, die es enthält, die Netzebenen ($D\varrho$) röntgenographisch ersetzt.

Von nun ab hören wir also auf, uns mit dem Beugungseffekt einer Netzebengruppe als solcher zu beschäftigen und fragen statt dessen nur nach dem Reflexionseffekt der Lagenkugelpunkte, die das Netzebenenkreispaar der Netzebenenengruppe durchläuft, oder — in abgekürzter Ausdrucksweise — nach dem Reflexionseffekt dieses Netzebenenkreispaares.

3. Reflexionskreis. Da die Netzebenenkreispaaire nur unter bestimmten spezifischen Winkeln reflexionsfähig sind, so können nur einzelne Punkte derselben reflektieren, die gerade in reflexionsfähiger Stellung zum Strahl liegen. Die Auffindung dieser Punkte ist unser nächstes Ziel.

a) Als Vorbereitung hierzu wollen wir zunächst auf der Lagenkugel die Gesamtheit der Lagen einzeichnen, in denen eine Netzebene (D) einen Strahl von der Wellenlänge λ reflektieren kann. Wir beschränken uns dabei, zunächst Einfachheit halber, auf die Reflexion erster Ordnung¹⁾ und schreiben daher die Braggsche Formel für den spezifischen Gleitwinkel $\gamma_{(D\lambda)}$ einer Netzebene (D) für den Strahl von der Wellenlänge λ in der Form

$$\gamma_{(D\lambda)} = \arcsin \frac{\lambda}{2D}. \quad (1)$$

Es sind also alle Punkte der Lagenkugel aufzusuchen, die der Strahl unter dem Winkel $\gamma_{(D\lambda)}$ trifft. Man findet diese auf zwei gleich großen Kreisen, die die Strahlrichtung zur Achse haben und um den Winkel $90 - \gamma_{(D\lambda)}$ von dieser Achse abstehen. Den einen dieser Kreise, den dem Strahle zugekehrten, sieht man in Fig. 2 als Kreis $R_{(D\lambda)}$ eingezeichnet, der andere ist weggelassen worden, da er dieselbe Lagenmannigfaltigkeit angibt, wie der eingezeichnete²⁾.

¹⁾ Bezüglich der Reflexionen höherer Ordnungen s. nachfolgenden Punkt 8.

²⁾ Aus ähnlichem Grunde könnte man auch den einen Kreis eines jeden Netzebenenkreispaares weglassen, doch gestaltet sich die Ableitung dann sehr unübersichtlich.

Da der Kreis $R_{(D\lambda)}$, den wir den Reflexionskreis $(D\lambda)$ der Netzebenen (D) (für die Wellenlänge λ) nennen wollen, alle möglichen reflexionsfähigen Lagen einer Netzebene (D) angibt, so kann man mit seiner Hilfe auch den geometrischen Ort aller Diagrammpunkte angeben, die die Netzebenen (D) überhaupt erzeugen können. Es sind dies die Punkte, wo die am Reflexionskreis $(D\lambda)$ reflektierten Strahlen die Platte treffen, also bei rechtwinkliger Stellung der Platte zum Strahl die Punkte eines Kreises, der den Durchstoßpunkt des Strahles zum Mittelpunkt hat. Wie immer also die Netzebenen (D) im beugenden Objekte angeordnet sind, stets können sie nur diesen Diagrammkreis erzeugen [den Diagrammkreis (D)] oder Teile dieses Kreises, also Punkte oder Streifen desselben. Dies gilt natürlich auch für den Fall regelloser Orientierung der Netzebenen (D) : also ist der Diagrammkreis (D) nichts anderes, als der durch Debye und Scherrer bekannte Kreis, den die Netzebenen (D) bei regelloser Lage erzeugen.

Das Teildiagramm einer Netzebenenengruppe (Dq) kann also stets nur aus Punkten oder Streifen des Debye-Scherrer-Kreises der Netzebenen (D) bestehen. Dieses Ergebnis gilt ganz allgemein sowohl für ideale wie reale Faserstruktur und auch für beliebige (rechtwinklige oder schiefe) Stellung der Faserachse zum Strahl; eine Anwendung auf das Spezialproblem vorliegenden Abschnittes folgt im nächsten Paragraphen.

b) Die reflektierenden Punkte eines Netzebenenkreispaares (Dq) können wir nun leicht mit Hilfe des Reflexionskreises $(D\lambda)$ auffinden, indem wir überlegen, daß sie auf diesem liegen müssen, also die Schnittpunkte des Netzebenenkreispaares mit dem Reflexionskreise sind. Im Beispiele der Fig. 2 sind also *I, II, III, IV* die vier reflektierenden Punkte der Kreise $N_{(Dq)}^{(1)}$ und $N_{(Dq)}^{(2)}$.

Den Gang der an vier solchen Punkten reflektierten Strahlen und das resultierende Teildiagramm besprechen wir im nächsten Paragraphen, hier sei bloß darauf hingewiesen, daß selbstverständlich die Winkel q und $\gamma_{(D\lambda)}$ auch derart sein können, daß eine Überkreuzung der Netzebenenkreise mit dem Reflexionskreise bei gegebener Stellung von \mathfrak{F} zum Strahl nicht eintritt. Das bedeutet eben, daß sich diesfalls die Netzebenenengruppe (Dq) auf keine Weise im Diagramm bekundet. Die notwendige und hinreichende Bedingung zur Überkreuzung bei rechtwinkliger Anordnung von \mathfrak{F} zum Strahl kann man aus Fig. 2 leicht erkennen, sie ist:

$$q > \gamma_{(D\lambda)}. \quad (2)$$

4. Das Vierpunktdiagramm. Das gesuchte Teildiagramm einer Netzebenenengruppe (Dq) findet sich also, indem man jene Strahlen bis

zur Platte verfolgt, die an den Überkreuzungspunkten des Netzebenenkreispaares ($D\varrho$) mit dem Reflexionskreise ($D\lambda$) reflektiert werden. An dem in Fig. 2 gegebenen Beispiele erkennt man, daß der Gang dieser vier Strahlen nach zwei Ebenen symmetrisch verläuft: 1. nach der Meridianebene, die durch Strahlachse und Faserachse geht (wir wählen diese in der Folge zur Nullmeridianebene); 2. nach der hierzu senkrechten Äquatorialebene. Dementsprechend liegen die vier Einstichpunkte der vier Strahlen, die das gesuchte Diagramm darstellen, auf einem Kreise um den Durchstoßpunkt des Strahles angeordnet, und zwar so, daß die vier Punktlagen eine zu \mathfrak{F} parallele und eine hierauf vertikale Symmetrieachse aufweisen. Aus dem vorangehenden Paragraphen wissen wir, daß der Kreis, auf dem die vier Punkte liegen, der Diagrammkreis (D) ist, also nach Debye und Scherrer den Halbmesser

$$r = a \operatorname{tg} 2\gamma_{(D\lambda)} \quad (3)$$

a = Plattenabstand) hat. Eine Beziehung, die man übrigens leicht auch aus Fig. 2 direkt ableiten kann.

Die Fig. 3 zeigt ein rechtwinkliges Vierpunktdiagramm im Falle vertikaler Stellung der Faserachse. Die beiden Symmetrieachsen sind strichpunktziert eingezeichnet.

Gewisse Entartungsfälle der Vierpunktdiagramme seien hier noch hervorgehoben. Zunächst kann statt Kreuzung bloß Berührung des Netzebenenkreispaares mit dem Reflexionskreise erfolgen, wie dies für die punktierten Netzebenenkreise in Fig. 2 der Fall ist. Die beiden Berührungspunkte sind dann die obersten und untersten Punkte des Reflexionskreises. Die an diesen Stellen reflektierten Strahlen liegen in der Nullmeridianebene: es entartet also diesfalls das Vierpunktdiagramm zu bloß zwei Punkten, die auf der vertikalen Symmetrieachse des Diagramms gelegen sind. Als Bedingung für das Eintreten dieses Falles ergibt sich aus Fig. 2

$$\varrho = \gamma_{(D\lambda)}. \quad (I)$$

Eine Entartung von größerer Bedeutung tritt im Falle ein:

$$\varrho = 90^\circ. \quad (II)$$

Es fallen dann die beiden Netzebenenkreise zum Äquatorkreis zusammen (s. den strichpunkttierten Kreis in Fig. 2). Auch diesfalls hat

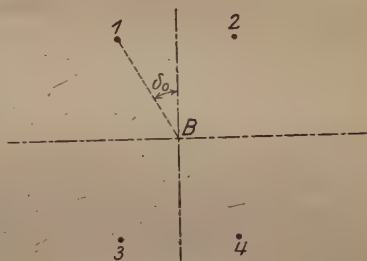


Fig. 3.

man bloß zwei reflektierende Punkte, nämlich die beiden Kreuzungspunkte des Äquatorialkreises mit dem Reflexionskreise. Doch liegen die beiden entsprechenden Diagrammpunkte diesmal auf der Horizontalachse des Bildes.

Die die Bedingung (II) erfüllenden Netzebenengruppen liegen der Faserachse parallel, gehören also zur Zone einer paratropen Richtung. Das gilt natürlich auch umgekehrt: also alle Netzebenen, die zur Zone einer paratropen Richtung (paratropen Zone) gehören, bilden sich als Zweipunktdiagramme auf der Horizontalachse des Faserdiagramms ab. Diese Beziehung ist wichtig für die Strukturbestimmung auf Grund von Faserdiagrammen.

5. Diatrophe Netzebenen. Da jede kristallographische Richtung durch die kristallographische Ebene charakterisiert ist, auf der sie vertikal steht, so kann man auch zur Charakterisierung der Faserung an Stelle der paratropen Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ die Flächen $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ angeben, auf denen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ vertikal stehen. Die Flächen $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ könnte man dann entsprechenderweise als diatrop bezeichnen.

Es scheint allerdings, daß die von uns verwendete Kennzeichnung der Faserung durch paratrope Richtungen anschaulicher ist, als die Kennzeichnung durch diatrope Ebenen, so daß wir diesen Begriff zunächst gar nicht verwenden wollen und diesen hier eigentlich nur deswegen erwähnen, um hierdurch den Begriff der diatropen Netzebenen vorzubereiten, der uns in der Folge bei Strukturbestimmungen wichtige Dienste leisten soll. Als Netzebenen kommen röntgenographisch nur solche kristallographische Ebenen in Betracht, die genügend niedrig indiziert sind, um noch merklich zu reflektieren. Da es öfter vorkommt, daß solche Ebenen diatrop sind, führen wir für solche den Ausdruck diatrope Netzebenen ein. Läßt sich also angeben, daß in einer Fasergruppe die Netzebene D diatrop ist, so ist sie durch diese ebenso charakterisiert, wie durch ihre paratrope Richtung.

Vom Standpunkt der Einteilung der Netzebenen in Gruppen ergibt sich hieraus, daß eine „diatrope Netzebenengruppe“ ein Entartungsfall ist, derart, daß eine solche Gruppe nur aus einer Parallelschar besteht, also nach dem üblichen Sprachgebrauch (s. oben „Allgemeines“, Punkt 2.) als eine Netzebene zu bezeichnen ist, wie dies auch im vorangehenden geschehen ist. Auf der Lagenkugel kennzeichnet sich dies darin, daß für eine „diatrope Netzebenengruppe“ das Netzebenenkreispaar der Bestimmung

$$\varphi = 0$$

(III)

entsprechend zu den beiden Kugelpolen zusammenschrumpft.

Da die Bedingung $\varrho > \gamma_{(D\lambda)}$ für diatrophe Netzebenen nicht erfüllt sein kann, so bekunden sich eine solche auf keine Weise im idealen rechtwinkligen Diagramm, dagegen treten sie bei schiefer Stellung von \mathfrak{F} zum Strahl auf charakteristische Weise auf, die ihre Erkennung sehr erleichtert (s. nachfolgendes Kap. II, Punkt 6.).

Bei realer Faserstruktur hat man die Definition der diatropen Netzebene sinngemäß abzuändern. Sie kennzeichnet sich diesfalls durch annähernd normale Stellung zu \mathfrak{F} . Der Richtungswinkel schwankt dabei im Intervall 0 bis $\angle\varrho$; $\varrho = 0$ zeigt nunmehr bloß den häufigsten Wert von ϱ an.

6. Berechnung der Punktlagen. Der Zentralabstand eines Vierpunktdiagramms ist bereits oben durch Gleichung (3) angegeben worden.

Da das Diagramm doppelt symmetrisch ist, so genügt zur Feststellung desselben ein weiterer Parameter. Als solchen wählen wir den Winkelabstand (δ_0) der Diagrammpunkte von der Vertikalachse (s. Fig. 3) und nennen diesen Parameter den Richtungswinkel des Vierpunktdiagramms. Man kann sich durch Fig. 2 leicht davon überzeugen, daß δ_0 durch die Größen ϱ und $\gamma_{(D\lambda)}$ vorausbestimmt ist. Die Aufgabe dieses Paragraphen ist, diese Beziehung abzuleiten. Hierzu erinnern wir zunächst daran, daß wir bei Konstruktion der Lagenkugel diese sinngemäß innerhalb des beugenden Objektes aufgestellt haben, daß sie also ebenso wie das Objekt verschwindend klein zu denken ist, relativ zu den Abmessungen des Diagramms. Die Vertikalprojektion der Lagenkugel auf die Platte ist also der Durchstoßpunkt, der in den nachfolgenden Figuren mit B (Brennfleck) bezeichnet ist.

Es folgt, daß $\overline{B I}$ (Fig. 3) die Vertikalprojektion des Strahles ist, der den Punkt 1 des Diagramms erzeugt. Die Ebene, die diesen Strahl und den Primärstrahl enthält, schneidet mithin in $\overline{B I}$ vertikal auf die Platte ein. Diese Ebene findet man also auf der Lagenkugel, indem man durch Primärstrahl und reflektierten Strahl eine Ebene durchlegt. Es ist dies jene Hauptebene, die durch die Strahlachse und jenen Punkt der Lagenkugel geht, der nach dem Diagrammpunkt 1 reflektiert. Ist also I in Fig. 4 der nach dem Diagrammpunkt 1 reflektierende Punkt der Lagenkugel, so ist diese Hauptebene durch die schraffierte Ebene der Figur dargestellt. Diese Ebene bildet mit der Null-Meridianebene den Winkel δ_0 , wodurch dieser Winkel nunmehr auf der Lagenkugel aus $\gamma_{(D\lambda)}$ und ϱ mit Hilfe elementarer sphärischer Trigonometrie ausrechenbar wird; man findet aus dem rechtwinkligen sphärischen Dreieck, das den Kugelpol, P , den Ein-

stichpunkt der Strahlachse, S , und den Punkt I zu Eckpunkten hat, die Beziehung

$$\cos \delta_0 = \frac{\cos \varrho}{\cos \gamma_{(D\lambda)}}. \quad (4)$$

Bei kleinen Gleitwinkeln, also für Punkte, die in der Nachbarschaft des Durchstoßpunktes liegen, folgt aus (4) als Näherungsformel

$$\delta_0 \sim \varrho \quad (5)$$

Für Plattenaufnahmen, wo $\gamma_{(D\lambda)}$ schwerlich größer als etwa 25° sein kann, gilt die Beziehung (5) auf etwa 10 Proz. genau.

7. Reflexionen verschiedener Ordnung — „Radialdiagramme“. a) Die Vierpunktdiagramme, die durch die Reflexionen

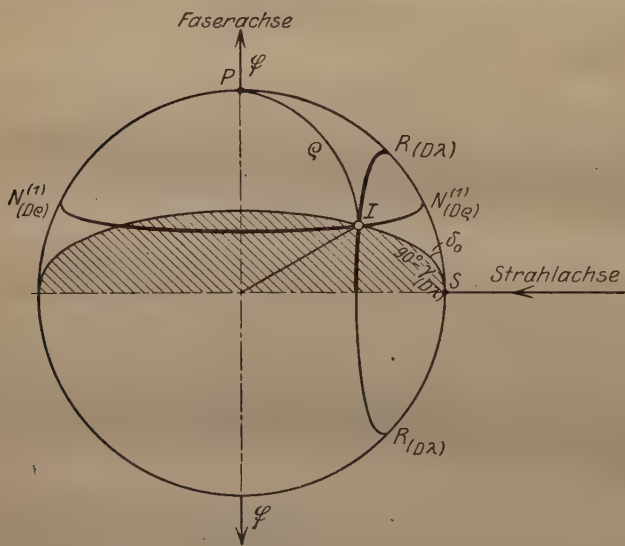


Fig. 4.

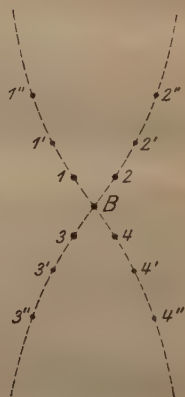


Fig. 5.

höherer Ordnung entstehen, kann man ebenfalls mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) festlegen, indem man an Stelle von $\gamma_{(D\lambda)}$ der Reihe nach die Werte $2\gamma_{(D\lambda)}$, $3\gamma_{(D\lambda)}$... einsetzt. Für die Vierpunktdiagramme verschiedener Ordnung, die von einer Netzebenen- gruppe herrühren, geht natürlich stets derselbe ϱ -Wert in die Formeln ein. Daraus folgt — auf Grund von (4) bzw. (5) —, daß die Reflexionen verschiedener Ordnung annähernd gleiche Richtungswinkel haben. Ein Bild über diese Verhältnisse liefert Fig. 5, wo zu einem Vierpunktdiagramm erster Ordnung 1, 2, 3, 4; dem die Bestimmungs-

stücke $\varrho = 35^\circ 15'$, $\gamma_{(D\lambda)} = 6^\circ 54'$ ($a = 1,9$ cm) zugrunde liegen, die Vierpunktdiagramme zweiter, dritter und vierter Ordnung $1' 2' 3' 4'$; $1'' 2'' 3'' 4''$; $1''' 2''' 3''' 4'''$ eingezeichnet sind. Die radialen Verbindungslinien der Vierpunktdiagramme verlaufen in ihren zentralen Teilen fast geradlinig [vgl. Gleichung (5)], nur peripherisch krümmen sie sich der Vertikalachse zu.

b) Diesen radialen Linien kommt auch von anderer Seite noch eine gewisse Bedeutung zu. Man sieht ohne weiteres, daß bei Variierung der eingestrahnten Wellenlänge das Vierpunktdiagramm einer Netzebenengruppe entlang dieser Linien wandert. Strahlt man kontinuierliches Spektrum ein, so liegt die hierdurch erzeugte kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Vierpunktdiagrammen entlang dieser radialen Linien: es treten Streifen auf, die entlang dieser Linien verlaufen; wir nennen solche Bilder Radialdiagramme. Da die verwendete Strahlung nie rein monochromatisch ist, sondern stets auch Bremsstrahlung enthält, so fehlen Ansätze von Radialdiagrammen nie gänzlich in Faserdiagrammen. Da das Intensitätsmaximum der Bremsstrahlung an deren kurzwelliger Kante liegt und ein Strahl um so weniger abgelenkt wird, je härter er ist, so liegt das Intensitätsmaximum der radialen Linien zentralwärts und nimmt deren Intensität radialwärts ab. Je nachdem die kurzwellige Kante der Bremsstrahlung genügend abgelenkt wird oder nicht, um sich vom Brennfleck abzuheben, werden auch die zentralen Enden der Linien mit dem Brennfleck verschmolzen sein, oder sich von diesem abheben. Diese beiden Fälle zeigen (für $\varrho = 35^\circ 15'$) schematisch Fig. 6 und 6a¹⁾, für letztere Figur ist die kurzwellige Kante der Bremsstrahlung zu $0,5 \text{ \AA}$ angenommen worden; in beiden Fällen ist $a = 1,9$ cm.

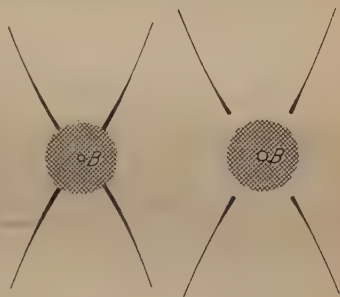


Fig. 6.

Fig. 6 a.

¹⁾ Solche Bremsstrahllinien sind bereits vor längerer Zeit von Hupka (Phys. ZS. **14**, 623, 1918), später von Nichikawa und Ashara (Phys. Rev. **15**, 38, 1920) an Metallfolien gefunden worden. Der Grund liegt wahrscheinlich in einer Faserstruktur dieser Folien, wobei die Walzrichtung die Faserachse sein könnte. Doch wäre dies erst bewiesen, wenn das Diagramm bei Drehung der Folie um diese Achse unverändert bliebe. Auf die Beziehungen des Faserdiagramms zu den Metallfolienbildern ist bereits von Becker, Herzog, Jancke, Polanyi (ZS. f. Phys. **4**, 51, 1921) hingewiesen worden. Die Möglichkeit dieser Bilder so zu erklären, ist zu gleicher Zeit angegeben worden von C. T. Dozier in Phys. Rev. **17**, 519, 1921.

II. Ideales Diagramm bei schiefer Stellung von \mathfrak{F} zum Strahl.

1. Allgemeiner Vorgang. Ein Bild, das bei schiefwinkliger Stellung des Strahles zur Faserachse entsteht, nennen wir ein schiefes



Fig. 7.

Diagramm. In vorliegender Arbeit beschäftigen wir uns nur mit solchen schiefen Diagrammen, die nach der in Fig. 7 gezeigten Anordnung auf einer ebenen photographischen Schicht entstehen; insbesondere soll auch stets der obere Teil der Faserachse den

spitzen „Neigungswinkel der Faserachse“ (β) mit dem Strahl einschließen und die Bezeichnung „oben“ und „unten“ im Diagramm entsprechend verwendet werden.

Unserem Programme gemäß beschränken wir uns darauf, hier das ideale schiefe Teildigramm einer Netzebenengruppe abzuleiten.

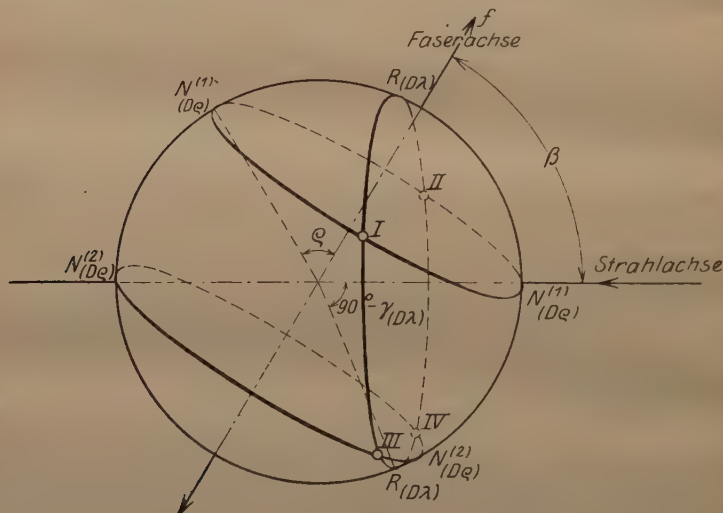


Fig. 8.

Die Ableitung ist lediglich eine Erweiterung des im vorangehenden Kap. I verwendeten Konstruktionsverfahrens auf den vorliegenden Fall. In Fig. 8 zeigt das Kreispaar $N_{(D\varphi)}^{(1)}, N_{(D\varphi)}^{(2)}$ das Symbol einer Netzebenengruppe ($D\varphi$) in schiefer Stellung. $R_{(D\varphi)}$ ist der Reflexionskreis der Netzebenen D . Die Kreuzungspunkte I, II, III, IV sind demnach die reflektierenden Punkte des Netzebenenkreispaars ($D\varphi$). Das gesuchte schiefe Teildigramm besteht also in dem in Fig. 8 angenommenen Falle aus vier Punkten, die auf dem Diagrammkreise D

liegen und deren Stellung auf diesem Kreise auffindbar ist, indem man die vier Strahlen, die an den Punkten *I*, *II*, *III*, *IV* der Lagenkugel reflektiert werden, bis zur Platte verfolgt und deren Einstichpunkte auf diese bestimmt.

2. Änderung der Punktzahl mit β . Bevor wir jedoch im einzelnen auf diesen Strahlengang eingehen, ist hervorzuheben, daß selbstverständlich nicht stets beide Kreise des Netzebenenkreispaares den Reflexionskreis schneiden, sondern daß auch der Fall möglich ist, daß bloß einer oder auch keiner dies tut. In diesen Fällen treten nur zwei Schnittpunkte bzw. kein Schnittpunkt auf, und es entstehen dementsprechend nicht Vierpunktdiagramme, sondern im ersten Falle ein Zweipunktdiagramm, im letzteren Falle überhaupt kein Effekt.

Eine einfache Betrachtung der Fig. 8 lehrt ferner, daß man bei Auftreten eines Vierpunktdiagramms es stets in der Hand hat, den Winkel β so einzustellen, daß die Anzahl der Diagrammpunkte auf zwei abnimmt oder auch Null wird. Stets ist dabei sowohl die Punktzahl 2, wie die Punktzahl 0 über einen endlichen β -Wertbereich realisierbar. Die Festsetzung dieser Wertbereiche ergibt sich aus den Formeln der nachstehenden Punkte 4 und 6.

Hervorgehoben sei hier nur noch der Umstand, den man ebenfalls erkennt, wenn man sich die Achse in Fig. 8 immer mehr der Strahlachse zugeneigt denkt, daß nämlich unmittelbar, bevor ein Netzebenenkreis aufhört, den Reflexionskreis zu schneiden, diese beiden Kreise einander gerade berühren werden, wobei der Berührungspunkt in die Nullmeridianebene der Lagenkugel zu liegen kommt. Beim Verschwinden eines Punktpaares spielt sich also stets folgendes ab: die Punkte rücken immer mehr aneinander, bis sie auf der vertikalen Mittellinie zusammenfallen, dann erst verschwinden sie von der Platte.

Im schiefen Faserdiagramm treten also nicht nur Vier- und Zweipunktsysteme auf, sondern bei singulären Lagen der Faserachse auch Systeme, die aus drei Punkten, bzw. einem Punkt bestehen.

3. Symmetrieverhältnisse. Bezüglich der Symmetrieverhältnisse dieser Diagramme folgt bereits hieraus, daß nicht mehr zwei Symmetrieachsen vorhanden sein können, wie bei rechtwinkligen Diagrammen. Die Anschauung der Fig. 8 lehrt auch sogleich, daß der Gang der an den Punkten *I*, *II*, *III* und *IV* reflektierten Strahlen durch die Schiefstellung der Faser seine Symmetrie in bezug auf die Äquatorialebene der Lagenkugel eingebüßt hat, und daß nur die Symmetrie in bezug auf die Nullmeridianebene übrig geblieben ist. Auch das Diagramm kann daher nur mehr eine Symmetrieachse haben, und

zwar muß dies die vertikale Mittellinie sein, da die Nullmeridianebene entlang dieser Linie die Platte schneidet. Eine häufige Form eines schiefen Vierpunktdiagramms ist zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse in Fig. 9 dargestellt. Das Bild entspricht einer geringen Neigung der Faserachse zum Strahl etwa wie in Fig. 8 angenommen. „Oben“ und „unten“ entspricht der Anordnung in Fig. 7. Die Lage der Punkte bei orthogonaler Stellung der Faser ist gestrichelt angedeutet, ebenso die bei schiefer Stellung wegfallende horizontale Symmetrieachse des Diagramms.

4. Berechnung der Punktlagen. Will man die Lage der Punkte im schiefen Diagramm angeben, so beachtet man zunächst,



Fig. 9.

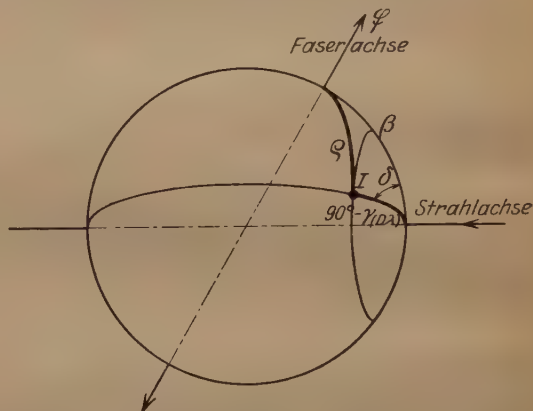


Fig. 10.

daß die Schiefstellung den Zentralabstand unverändert läßt, daß also dieser auch hier durch Gleichung (3) gegeben ist.

Dagegen hat es die von der Schiefstellung verursachte herabgesetzte Symmetrie zur Folge, daß es nun nicht mehr ausreicht, neben dem Zentralabstand einen Winkel anzugeben, vielmehr müssen zwei Winkel festgelegt werden, einer für das obere und einer für das untere Punktpaar. In Fig. 9 sind diese mit δ und δ' bezeichnet.

Die Berechnung von δ und δ' aus φ , $\gamma_{(D\lambda)}$ und β kann man mit Hilfe eines Schemas durchführen, das ganz analog zu Fig. 4 ist. Wir führen die Berechnung für δ aus, also für den Richtungswinkel des oberen Punktpaares. Wie beim rechtwinkligen Diagramm, so ist auch hier die Gerade \overline{BI} (Fig. 9) als die Vertikalprojektion jenes Strahles zu betrachten, der den Punkt I erzeugt. Wieder liegt dieser Strahl in der Ebene, die man durch Strahlachse und Punkt I der Lagenkugel durchlegt, wodurch man auf der Lagenkugel zu ganz

analogen Verhältnissen kommt, wie in Fig. 4. Man sieht diese in Fig. 10 dargestellt: Aus dem schiefwinkligen sphärischen Dreieck mit den Seiten β , $90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}$, ϱ und dem der Seite ϱ gegenüberliegenden Winkel δ ergibt sich:

$$\cos \delta = \frac{\cos \varrho - \cos \beta \sin \gamma_{(D\lambda)}}{\sin \beta \cos \gamma_{(D\lambda)}} \quad (6)$$

oder durch Einsetzen von $\cos \varrho$ aus (4):

$$\cos \delta = \frac{\cos \delta_0 \cdot \cos \gamma_{(D\lambda)} - \cos \beta \sin \gamma_{(D\lambda)}}{\sin \beta \cdot \cos \gamma_{(D\lambda)}} \quad (7)$$

Für die Ableitung dieser Beziehungen ist es unwesentlich, daß wir in Fig. 10 β als spitzen Winkel angenommen haben: sie gelten also auch für den Richtungswinkel δ' des unteren Punktpaares, wenn man den entsprechenden Winkel, also $180^\circ - \beta$, an Stelle von β einsetzt.

Die Gleichung (7) erlaubt es also, die Veränderungen vorauszusagen, die ein bestimmtes rechtwinkliges Punktdiagramm bei Schiefstellung der Faser erleidet. Diese Veränderungen sind, wie aus dem Gesagten bereits hervorgeht, in der Hauptsache eine Wanderung der vier Punkte entlang des Diagrammkreises, auf dem sie liegen, wobei zuerst das eine, dann das andere Punktpaar sich auf der Mittellinie zusammenfindet und darauf von der Platte verschwindet.

5. Wanderung der Punkte eines rechtwinkligen Vierpunktdiagramms bei Schiefstellung der Faserachse. Wir wollen hier das Bild dieser Punktwanderungen in ihren wesentlichen Zügen festlegen. Man kann sich die nachfolgend beschriebenen Erscheinungen aus den Formeln (6) und (7) rechnerisch ableiten, einfacher ist es aber, von einer Betrachtung der Fig. 10 auszugehen, indem man sich in dieser β allmählich bis auf Null abnehmend denkt: man kommt dann durch bloße Anschauung zu den mitzuteilenden Ergebnissen.

Ein rechtwinkliges Vierpunktdiagramm kann nur dann zustande kommen, wenn die hierfür im vorangehenden Kapitel I unter 3b gegebene Gleichung:

$$\varrho > \gamma_{(D\lambda)} \quad (2)$$

erfüllt ist.

a) Wir wollen nun den Fall betrachten, daß bei Erfülltsein von (2) der Fall vorliege, daß:

$$\varrho < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (IV)$$

(Netzebenenkreis kleiner als Reflexionskreis).

In diesem Falle wandert das obere Punktpaar bei Schiefstellung der Faser zunächst auseinander, d. h. es wird alsbald

$$\delta > \delta_0,$$

und zwar nimmt δ bis zu einer bestimmten Grenze (δ_m) dauernd zu. Diese Grenze ist von Herrn Dr. K. Weissenberg zu

$$\sin \delta_m = \frac{\sin \varrho}{\cos \gamma_{(D\lambda)}} \quad (8)$$

berechnet worden¹⁾. Die unmittelbare Anschauung lehrt, daß diese Grenze niemals den rechten Winkel erreichen kann. Es wird stets gelten:

$$\delta_m < 90^\circ. \quad (9)$$

Nachdem der Richtungswinkel des oberen Punktpaares so seinen maximalen Wert erreicht hat, kehren die Punkte um und nähern sich nun wieder unter dauernder Abnahme von δ der Mittellinie. Schließlich fallen sie oben auf der Mittellinie zusammen und verschwinden alsdann von der Platte. Das Zusammenfallen und Verschwinden erfolgt bei

$$\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - \varrho, \quad (10)$$

wie man am einfachsten durch Realisierung des Falles auf der Lagenkugel erkennt und auch aus Gleichung (6) ableiten kann, indem man $\delta = 0$ setzt.

Die Verhältnisse für das untere Punktpaar sind einfacher. Hier wird bei Schiefstellung alsbald:

$$\delta' < \delta_0,$$

und es fällt δ' dauernd ab, bis die Punkte schließlich unten auf der Mittellinie zusammenfallen und alsdann von der Platte verschwinden. Das Zusammenfallen und Verschwinden erfolgt bei

$$\beta = 90^\circ + \gamma_{(D\lambda)} - \varrho, \quad (11)$$

was man ähnlich wie die Beziehung (10) ableiten kann, also entweder durch Realisierung des Falles auf der Lagenkugel oder indem man in Gleichung (6) $\delta' = 0$ einsetzt und berücksichtigt, daß dabei $\beta > 90^\circ$ anzunehmen ist.

Die soeben beschriebenen Punktwanderungen sind schematisch in Fig. 11 angedeutet. Die längs der Medianlinie umgebogenen Pfeile deuten das Verschwinden der Punkte von der Platte an. Über die Beziehungen der „Wanderungsgeschwindigkeiten“ des oberen und unteren Punktpaares sei bloß gesagt, daß die unteren Punkte schneller

¹⁾ Diese Formel gründet sich auf die Überlegung, daß das Maximum von δ dann erreicht ist, wenn Netzebenen- und Reflexionskreis die größte Sehne gemein haben; sie müssen sich in dem betrachteten Falle also so schneiden, daß die gemeinsame Sehne mit dem Durchmesser des Netzebenenkreises zusammenfällt. Dabei entsteht auf der Lagenkugel ein sphärisches Dreieck, aus dem unmittelbar die Beziehung (8) abgelesen werden kann.

wandern, und insbesondere auch viel früher von der Platte verschwinden als die oberen.

b) Auf andere Weise geht die Wanderung vor sich, wenn bei Erfülltsein der Bedingung (2) der Fall vorliegt, daß:

$$\varrho > 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (V)$$

(Netzebenenkreis größer als Reflexionskreis).

Die Bewegung des oberen Punktpaares setzt bei der Schiefstellung diesfalls genau so ein wie im vorhin behandelten Falle, es wird sogleich

$$\delta > \delta_0,$$

aber es erfolgt diesmal keine Umkehr der Punkte, sondern es bewegen sich diese dauernd in der eingeschlagenen Richtung weiter, überkreuzen dabei den Äquator, wobei also

$$\delta > 90^\circ \quad (12)$$

wird, und setzen darüber hinaus ihre Wanderung so weit fort, bis sie schließlich unten auf der Mittellinie zusammenfallen und von der Platte verschwinden.

Die unteren Punkte bewegen sich auch hier genau so, wie im vorhin betrachteten Falle (V). Die Fig. 12 erläutert die beschriebene Bewegung der vier Punkte.

Einige praktisch wichtige Sonderfälle seien noch erwähnt. Zunächst der im vorangehenden Kap. I, Punkt 4 behandelte Entartungs-

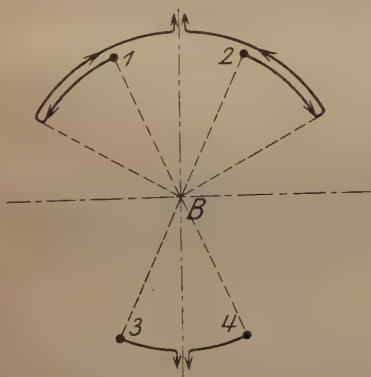


Fig. 11.



Fig. 12.

fall (II), daß die Kreise des Netzebenenpaares zusammenfallen. Im rechtwinkligen Bilde erscheinen dann, wie a. a. O. beschrieben, zwei Punkte am Äquator. Die Art, nach der diese Punkte bei Schiefstellung von \mathfrak{F} wandern, ergibt sich daraus, daß die Beziehung (II) stets das Erfülltsein von (V) bedingt. Dem Schema des Falles (V)

folgend, wandern die beiden Punkte also nach unten zu und verschwinden unten auf der Mittellinie.

6. Punkte, die erst bei Schiefstellung von \mathfrak{F} auftreten. Im Falle, daß die Bedingung (2) nicht erfüllt ist, also das Netzebenenkreispaar den Reflexionskreis bei rechtwinkliger Stellung von \mathfrak{F} nicht schneidet und die entsprechende Netzebenengruppe daher im rechtwinkligen Diagramm gar keinen Effekt produziert, kann man durch Schiefstellung stets ein Überschneiden bewirken und hierdurch einen Effekt im Diagramm herbeiführen. Der Wertebereich von β , innerhalb dessen dieser Effekt auftritt, ergibt sich aus einfachsten geometrischen Beziehungen, wenn man den Fall auf der Lagenkugel realisiert, oder auch indem man in (10) neben $-1 \leq \cos \delta \leq 1$ die Bedingung $\varrho < \gamma_{(D\lambda)}$ einführt.

a) Man erhält dann (unter Berücksichtigung, daß $0 < \beta < 90^\circ$ sein muß) zunächst für den Fall, daß $\varrho < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}$ ist, also für den Fall (IV):

$$90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - \varrho \leq \beta \leq \varrho + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}. \quad (13)$$

Für den durch (13) gegebenen größten und kleinsten Wert von β wird δ nach Gleichung (10) jedesmal gleich Null. Bei dem größeren Grenzwert von β erscheint also ein Punkt oben auf der Mittellinie, der sich bei weiterer Schiefstellung sogleich in zwei Punkte aufspaltet, die nun ganz wie zwei „obere“ Punkte eines rechtwinkligen Diagramms zu wandern anfangen und, bei einem bestimmten Wert von $\delta < 90^\circ$ umkehren und oben auf der Mittellinie verschwinden.

b) Falls unter den obigen Bedingungen statt Fall (IV) der Fall (V), daß $\varrho > 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}$ ist, vorliegt, so erhält man [statt (13)]:

$$\varrho - 90^\circ + \gamma_{(D\lambda)} \leq \beta \leq \varrho + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}. \quad (14)$$

Für den durch (14) gegebenen größten Wert von β wird δ nach Gleichung (10) gleich 0° , für den kleinsten Wert dagegen gleich 180° . Auch hier erscheint also bei Schiefstellung zunächst ein Punkt oben auf der Mittellinie, nur wandern diesfalls die durch Spaltung desselben entstehenden zwei Punkte immer weiter in gleicher Richtung auch über den Äquator hinaus, um schließlich unten auf der Mittellinie zu verschwinden. Bemerkt sei, daß man diesen Fall bei der in Fig. 1 bzw. 7 gegebenen Anordnung der photographischen Schicht nicht beobachten kann, da diesfalls Netzebenen, denen ein $\gamma_{(D\lambda)} > 45^\circ$ zukommt, sich nicht bemerkbar machen; es muß aber $\gamma_{(D\lambda)} > 45^\circ$ sein, damit Fall (V) bei Nichterfüllung der Bedingung (2) vorliege.

Hinzugefügt sei noch ein Satz, der durch Realisierung des betreffenden Falles auf der Lagenkugel leicht zu begründen ist: Netz-

ebenen, die im orthogonalen Diagramm keinen Effekt erzeugen, erzeugen bei Schiefstellung der Faser keinesfalls mehr als zwei Punkte, ein Vierpunktdiagramm tritt dabei nicht auf.

c) Zu den Punkten, die erst bei Schiefstellung der Faser auftreten, gehören — wie bereits oben unter I., 5. erwähnt wurde — auch die für die Strukturbestimmung wichtigen Effekte diatroper Netzebenen. Diese sind nämlich durch die Beziehung

$$\varrho = 0 \quad (\text{III})$$

charakterisiert, die eine Erfüllung der Bedingung (2) unmöglich macht. Nachdem außerdem durch $\varrho = 0$ die Bedingung für den Fall (IV) vorliegt, so hat für eine diatrope Netzebene die Gleichung (13) zur Anwendung zu kommen. Man erhält aus dieser unter Berücksichtigung von (III)

$$\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (15)$$

Eine diatrope Netzebene erzeugt also (im idealen Diagramm) einen Effekt nur bei einem einzigen Wert von β , und man erkennt sofort (etwa auch durch Einsetzen in 10), daß dieser Effekt ein einziger Punkt ist, der (oben) auf der Medianlinie erscheint.

Auf kürzestem Wege gelangt man zu (15), indem man berücksichtigt, daß das Lagensymbol einer diatrophen Netzebene das Polpaar der Lagenkugel ist (s. oben unter I., 5). Die diatrope Netzebene (D) kann also nur dann reflektieren, wenn ein Pol der Lagenkugel gerade auf den Reflexionskreis ($D\lambda$) zu liegen kommt. Das ist aber stets dann und nur dann der Fall, wenn $\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}$ ist. Der Punkt des Reflexionskreises, der bei Schiefstellung von \mathfrak{F} vom Kugelpol erreicht wird, liegt natürlich (oben) auf der Mittellinie, es liegt also der Diagrammpunkt, den die diatrope Netzebene erzeugt, (oben) auf der Mittellinie des Bildes.

B. Reale Faserdiagramme (Streifendiagramme).

1a) Die im vorangehenden Abschnitte A. als ideale Faserung beschriebene Struktur tritt, wie bereits im allgemeinen Teil unter Punkt 1 hervorgehoben wurde, in der Natur nur in angenäherter Form in Erscheinung. Die Parallelstellung gewisser kristallographischen Richtungen zur Faserachse trifft sich stets nur mit merklicher Streuung realisiert. Die Sache verhält sich dann so, daß die Richtungen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots$ statt exakt parallel zu \mathfrak{F} zu liegen, sich innerhalb eines Kegels befinden, der \mathfrak{F} zur Achse hat und etwa 5° bis 10° Öffnungswinkel aufweist. Innerhalb dieses Streuungskegels tritt dann eine Lage von

sind. Diese Kugelzonen nennen wir das Netzebenengürtelpaar ($D\varrho$)¹⁾, man sieht ein solches in Fig. 13 für den Fall rechtwinkliger Stellung von \mathfrak{F} zum Strahl dargestellt. Das entsprechende Netzebenenkreispaar (ϱ -Kreise), das nunmehr bloß die häufigsten Lagen andeutet, findet sich punktiert ausgezogen. $\Delta\varrho$ nennen wir den Streuungswinkel der Netzebenenengruppe.

2. Man sieht in Fig. 13, daß das Netzebenengürtelpaar ($D\varrho$) endlich ausgedehnte Stücke des Reflexionskreises ($D\lambda$) überlagert. Statt vier Punkten werden also jetzt vier endlich ausgedehnte Bogenstücke des Reflexionskreises zur Reflexion gelangen, und es wird dementsprechend auch die Netzebenenengruppe ($D\varrho$) statt vier Punkten vier Kreisbogen im rechtwinkligen Diagramm erzeugen. Diese Kreisbogen liegen natürlich auf dem Diagrammkreis (D) (vgl. obigen Abschnitt A., I., 3).

Die für die reale Faserung charakteristische Verbreiterung des Röntgeneffektes tritt also zunächst darin hervor, daß die realen Faserdiagramme nicht, wie die idealen, aus Punkten, sondern aus endlich

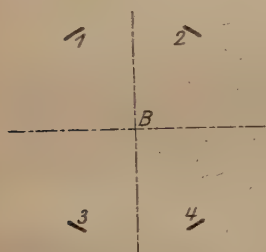


Fig. 14.



Fig. 15.

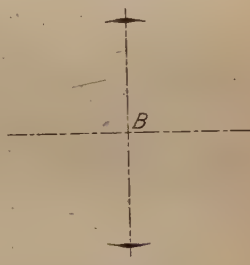


Fig. 16.

ausgedehnten Streifen bestehen. Wir nennen sie dementsprechend auch Streifendiagramme. Ein rechtwinkliges Streifendiagramm einer Netzebenenengruppe findet sich in Fig. 14 dargestellt. Es weist dieselben Symmetrieverhältnisse auf, wie das rechtwinklige Punktdiagramm, was sich durch Betrachtung des Konstruktionsschemas in Fig. 13 ohne weiteres begründen läßt.

3. a) Es kann vorkommen, daß der Reflexionskreis die eine Grenze der Netzebenengürtel (den Kreis $\varrho + \Delta\varrho$) überkreuzt, dagegen die andere Grenze (den Kreis $\varrho - \Delta\varrho$) nicht erreicht. Dann fließen die oberen und unteren Bogenpaare an der Mittellinie zu je einem Streifen

1) Vgl. obigen Abschnitt „Allgemeines“, Punkt 3. — Wir wählen den Ausdruck „Gürtel“ statt „Zone“ zur Vermeidung einer Verwechslung mit kristallographischen Zonen.

zusammen. Dabei lassen sich im allgemeinen zwei Fälle unterscheiden, und zwar

- α) der Fall, daß der Reflexionskreis den Kreis ϱ überschneidet,
- β) der Fall, daß er ihn nicht überschneidet.

Da die Schnittpunkte des ϱ -Kreises die Lage von Intensitätsmaximen angeben, so treten im Falle α) auf jedem Streifen zwei Intensitätsmaxima auf, und zwar symmetrisch zur Mittellinie (s. Fig. 15), Dagegen hat im Falle β) jeder Streifen ein ungeteiltes Intensitätsmaximum in der Mittellinie (s. Fig. 16).

Stellt man die im Falle α) einerseits und β) andererseits auftretenden Diagrammstreifen den entsprechenden idealen Diagrammen gegenüber, so ergibt sich folgendes. Im Falle α) würde bei idealer Faserung ein gewöhnliches rechtwinkliges Vierpunktdiagramm auftreten, und zwar würden die Punkte an jenen Stellen liegen, wo sich im realen Diagramm die vier Intensitätsmaxima der beiden Streifen befinden. Dagegen würde im idealen Diagramm im Falle β) überhaupt nichts auftreten. Hier ist die Tatsache, daß die Netzebenen-
gruppe bei der vorgegebenen (rechtwinkligen) Stellung von \mathfrak{F} überhaupt einen Effekt gibt, lediglich durch die Streuung bedingt. Wir nennen daher einen solchen Effekt einen Streuungsstreifen. Insofern wir in der Folge die Diagramme, die bei Überkreuzung (Berührung) von ϱ -Kreisen entstehen, den Streuungsstreifen gegenüberstellen wollen, gebrauchen wir hierzu die Bezeichnung „normale Diagramme“.

b) Streuungsstreifen können natürlich nicht nur bei rechtwinkliger Stellung von \mathfrak{F} auftreten, sondern auch bei den nachfolgend noch eingehender erwähnten realen schiefen Diagrammen und insbesondere auch bei den realen Diagrammen diatroper Netzebenen. Stets kennzeichnet sich ein Streuungsstreifen dadurch, daß er auftritt, obzwar die Bedingung, unter der die Netzebenen-
gruppe im idealen Diagramm einen Effekt erzeugt, nicht erfüllt ist. Diese Bedingungen sind für die oben angeführten Fälle der Reihe nach:

$$\varrho > \gamma_{(D\lambda)} \quad (2)$$

(rechtwinklig gestellte Netzebenen-
gruppe)

$$90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - \varrho \leq \beta \leq \varrho + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{(schiefgestellte Netz-} \\ \text{ebenen-} \end{array} \right\} \quad (13)$$

$$\varrho - 90^\circ + \gamma_{(D\lambda)} \leq \beta \leq \varrho + 90^\circ - \lambda_{(D\lambda)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ebenen-} \\ \text{gruppe) } \end{array} \right\} \quad (14)$$

$$\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (15)$$

(diatrophe Netzebene).

Streuungstreifen treten nur dann auf, wenn die Bedingungen (2) bzw. (13) oder (14) bzw. (15) zwar für ϱ nicht erfüllt sind, dagegen durch $\varrho \pm \Delta\varrho$ befriedigt werden.

c) Es ist oben gesagt worden, daß die reale Faserung eine Streuung des Röntgeneffektes in bezug auf die δ - und β -Werte zur Folge hat: das Auftreten von Streifen an Stelle von Punkten entspricht der Streuung der δ -Werte, das Entstehen von Streuungstreifen ist ein Ausdruck der Streuung der β -Werte.

Man kann die Intensität eines Streuungstreifens stets dadurch steigern, daß man den Winkel β so ändert, daß der Abstand zwischen ϱ -Kreis und Reflexionskreis verkleinert wird. Die größte Intensität wird erreicht, wenn dieser Abstand verschwindet, also Berührung eintritt, wodurch zugleich der Übergang zu einem normalen Streifen eintritt. Dieser normale Streifen unterscheidet sich von den Streuungstreifen, aus denen es auf diese Weise hervorgeht, nur durch höhere Intensität. Das Nichterfülltsein der Bedingungen (2), (13), (14), (15) bei Streuungstreifen folgt also bereits aus dem oben angeführten Satz, daß die Formeln, die wir für ideale Diagramme abgeleitet haben, nur für die Intensitätsmaxima der realen Röntgeneffekte gelten. Streuungstreifen sind eben keine maximalen Röntgeneffekte, sondern gehen in solche erst durch die soeben beschriebene Änderung von β über.

4. Hier seien noch einige Eigenschaften des schiefen Streifen-
diagrammes besonders hervorgehoben. Wir bedienen uns hierzu der Fig. 17, die ein Netzebenenbürtelpaar in schiefer Stellung zeigt.

a) Das Bild zeigt, daß der obere Netzebenenbürtel den Reflexionskreis längs eines kleineren Bogenstückpaares überlagert als der untere. Das hat zur Folge, daß in einem schiefen Streifendiagramm — wie es etwa die Fig. 18 zeigt — das obere und untere Streifenpaar ungleich lang ist. Die Symmetrieverhältnisse sind dabei dieselben, wie beim idealen schiefen Diagramm, was sich aus Fig. 17 ohne weiteres begründen läßt.

Hierdurch tritt bei realen Diagrammen bei Schiefstellung von β nicht nur eine der „Punktwanderung“ (s. oben Abschnitt A, II, 5. und 6.) entsprechende Wanderung der Streifen auf, sondern auch eine Längenänderung der Streifen. Eine quantitative Behandlung dieses Effektes wollen wir nicht versuchen, sondern bloß bemerken, daß man schon durch Betrachtung von Fig. 17 voraussehen kann, daß die Streifen um so länger werden, je näher zur Mittellinie sie zu liegen kommen. Man sieht das auch in Fig. 18 zum Ausdruck gebracht.

Wie nachfolgend unter c) noch eingehender besprochen wird, besteht die Möglichkeit dafür, daß die Streifen durch diese Längenänderung zu ganzen Kreisen ausarten.

b) Für die Veränderungen, die sich beim Variieren des Winkels β im schiefen Streifendiagramm einstellen, sind die im vorangehenden

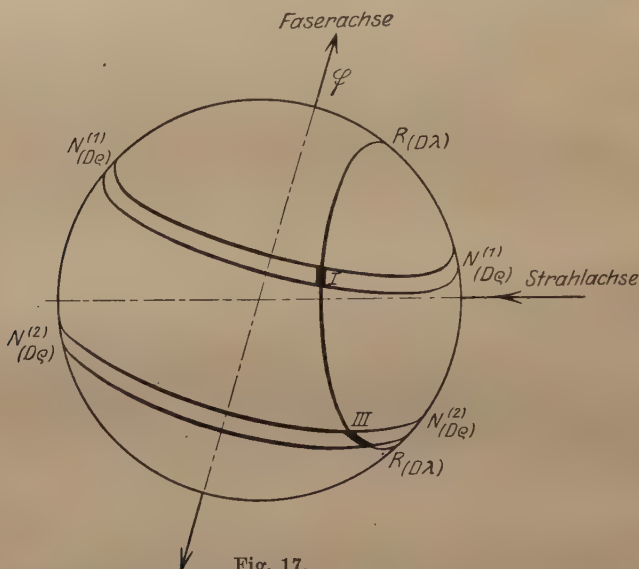


Fig. 17.

Punkt 3 behandelten Streuungserscheinungen von besonderer Bedeutung. Vor allem handelt es sich um die Erscheinungen, unter denen ein Streifenpaar als Folge der Veränderungen von β im Diagramm auftritt bzw. verschwindet. Man kann dies mit Hilfe unseres Konstruktionsschemas folgendermaßen ableiten.

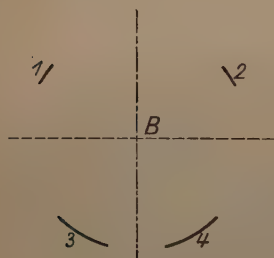


Fig. 18.

Denken wir uns auf der Lagenkugel einerseits einen Netzebenengürtel ($D\varphi$), dessen beide Grenzen die Kreise $\varphi - \Delta\varphi$ und $\varphi + \Delta\varphi$ sind, zwischen denen in der Mitte, parallel zu ihnen, der Kreis φ verläuft, andererseits einen Reflektionskreis ($D\lambda$). Die gegenseitige Lage der beiden Gebilde sei so, daß keine Punkte des Reflexionskreises vom Netzebenengürtel überlagert werden, daß also der Netzebenengürtel überhaupt nicht reflektiert. Wir beschreiben nun die verschiedenen Phasen, die eintreten, wenn wir durch Veränderung des Winkels β den Netzebenen-

gürtel allmählich so einstellen, daß er vom Reflexionskreis durchkreuzt wird und hierdurch das Auftreten eines Streifenpaares im Diagramm bedingt wird.

Diese Phasen sind

1. Der Reflexionskreis durchkreuzt den $q + \Delta q$ - (bzw. $q - \Delta q$)-Kreis, aber den q -Kreis nicht.
2. Der Reflexionskreis durchkreuzt den q -Kreis, aber den $q - \Delta q$ - (bzw. $q + \Delta q$)-Kreis nicht.
3. Der Reflexionskreis durchkreuzt den Netzebenengürtel vollständig.

Im Falle 1 tritt ein Streuungsstreifen auf (ähnlich wie z. B. in Fig. 15); im Falle 2 ein Streifen mit zweifachem Intensitätsmaximum (ähnlich, wie z. B. in Fig. 16); im Falle 3 zwei getrennte Streifen.

Auf diese Weise vollzieht sich also das Auftreten von Streifen bei Änderung von β . Bei Verschwinden von Streifen werden die drei Phasen in umgekehrter Richtung durchlaufen.

c) Wir zeigen noch an einem Beispiel, auf welche modifizierte Weise hiernach die oben für den idealen Fall abgeleiteten Gleichungen für die realen Effekte zur Anwendung gelangen. Angenommen z. B. den Fall, es seien die Gültigkeitsbedingungen von (13),

$$90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q \leq \beta \leq q + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (13)$$

erfüllt, so hat das folgendes zu bedeuten.

Bei $\beta > q + \Delta q + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}, \quad (16)$

sowie bei $\beta < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q - \Delta q \quad (16a)$

ist kein Effekt der Netzebenengruppe vorhanden. Bei

$$q + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} < \beta < q + \Delta q - 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (17)$$

sowie bei $90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q - \Delta q < \beta < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q \quad (17a)$

tritt ein Streuungsstreifen oben auf der Mittellinie auf. Bei

$$q - \Delta q - 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} < \beta < q + 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (18)$$

sowie bei $90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q < \beta < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q + \Delta q \quad (18a)$

treten (oben auf der Mittellinie) Streifen mit doppeltem Intensitätsmaximum auf. Und schließlich bei

$$90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - q + \Delta q < \beta < q - \Delta q - 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (19)$$

tritt ein Streifenpaar auf.

d) Zum Schluß sei noch ein merkwürdiger Entartungsfall schiefer Streifendiagramme erwähnt. Stellt man $\beta = 0$ ein, also die Faserachse parallel zum Strahl, so kann es vorkommen, daß ein Netzebenengürtel (Dq) den Reflexionskreis ($D\lambda$) seiner ganzen Länge nach überlagert. Als Folge hiervon muß dann der ganze Diagrammkreis

(D) im Bilde auftreten. Die Bedingung hierfür ist offenbar gegeben durch:

$$\varrho - \Delta\varrho < \gamma_{(D\lambda)} < \varrho + \Delta\varrho \quad (20)$$

Bei einigermaßen großem Streuungswinkel $\Delta\varrho$ wird dieser Fall für manche Netzebenengruppe eintreten. Das Gesamtdiagramm bei Durchleuchtung entlang der Faserachse würde dann aus einer Anzahl konzentrischer Kreise bestehen, genau wie bei regelloser Orientierung der Kristallite. Man sieht also, daß die Regellosigkeit für das Auftreten von Kreisdiagrammen nicht nötig ist.

In der Tat sind Kreisdiagramme bei Paralleldurchleuchtung faserstrukturierter Körper wiederholt beobachtet worden, und zwar bei Ramie-¹⁾ und Seidenfasern²⁾:

5. Wegen der Bedeutung für die Strukturanalyse sei hier nochmals auf die diatrope Netzebene eingegangen. Bei realer Faserstruktur erfährt natürlich auch die Lage einer jeden diotropen Netzebene eine Streuung, und die Pole der Lagenkugel geben nunmehr bloß die häufigsten Lagen einer solchen Netzebene an. Bei Diatropie einer Netzebene artet also das Netzebenengürtelpaar ($D\varrho$) zu einem Kugelkalottenpaar (D) aus, dessen halber Öffnungswinkel der Streuungswinkel ($\Delta\varrho$) der Netzebene ist. Sobald die Kugelkalotte (D) den Reflexionskreis ($D\lambda$) überlagert, so tritt ein Bogenstück im Diagramm auf, das, abgesehen vom singulären Falle, daß gerade die Bedingungen (15)

$$\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)}$$

exakt erfüllt sind, stets ein Streuungstreifen ist.

Fig. 19 soll veranschaulichen, daß hierdurch auch der Satz durchbrochen werden kann, daß eine diatrope Netzebene im rechtwinkligen Bilde sich nicht zeigt. (Vgl. oben Abschnitt A, I, 5). Die diatrope Netzebene, deren Lagenmannigfaltigkeit durch die Kugelkalotten in Fig. 19 gegeben ist, erzeugt im rechtwinkligen Diagramme zwei Streuungstreifen, einen oben und einen unten auf der Mittellinie. Man sieht, daß die Bedingung hierfür durch den Umstand gegeben ist:

$$\gamma_{(D\lambda)} < \Delta\varrho. \quad (21)$$

Bei schiefer Anordnung zeigt sich eine analoge Abweichung zwischen dem idealen und dem realen Diagramme: Im allgemeinen genügt zum Auftreten von Streuungstreifen einer diotropen Netzebene:

$$90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} - \Delta\varrho < \beta < 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} + \Delta\varrho.$$

Immerhin wird auch in diesem Falle der Neigungswinkel

$$\beta = 90^\circ - \gamma_{(D\lambda)} \quad (15)$$

¹⁾ Herzog, Jancke, Polanyi, ZS. f. Phys. 3, 343, 1920.

²⁾ Herzog und Jancke, Festschr. d. K. W. Ges. 1921, S. 118.

der Faser ausgezeichnet sein, und zwar dadurch, daß für diesen die Reflexion am intensivsten ist.

Stets wird man die Netzebenen, die quer zur Faserachse stehen, auch dadurch erkennen, daß die Intensitätsmaxima der Streifen, die

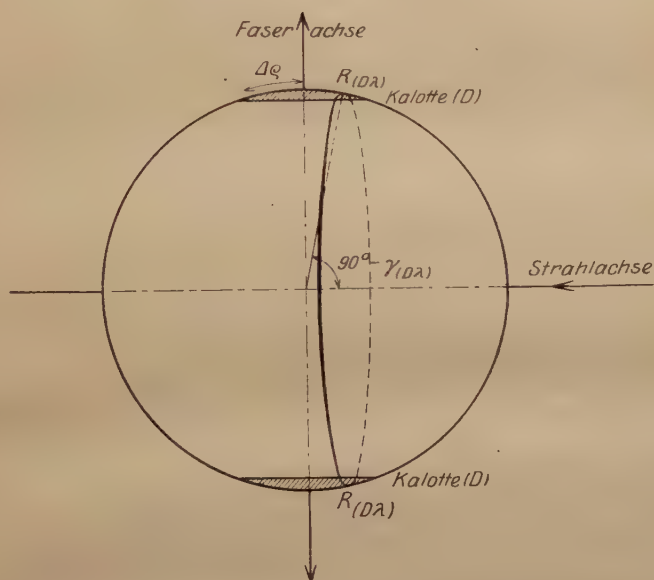


Fig. 19.

sie im Diagramm erzeugen, für alle Faserneigungen stets auf der Mittellinie bleiben, daß also niemals jene Zweiteilung der Streifen bzw. deren Intensitätsmaxima eintritt, die im vorangehenden Punkt 4 für gewöhnliche Netzebenen Gruppen beschrieben worden ist.

C. Das Gesamtdiagramm.

Das Röntgendiagramm eines faserstrüierten Körpers ergibt sich durch einfache Superposition der Teildiagramme der vorhandenen Netzebenen Gruppen. Ebenso wie die Teildiagramme, wird auch das Gesamtdiagramm bei gerader Stellung von \mathfrak{F} doppelt symmetrisch sein, bei schiefer Stellung einfach symmetrisch. Auch sonst ergibt sich durch die Superposition kein nennenswertes neues Moment.

Bemerkt sei, daß es oft vorkommt, daß eine Reihe von Netzebenen Gruppen demselben Flächenkomplex angehören, wodurch eine Reihe von Teildiagrammen auf denselben Diagrammkreis zu fallen kommt: es fallen die Teildiagramme der Netzebenen Gruppen ($D\varphi_1$), ($D\varphi_2$) ... alle auf den Diagrammkreis (D). Ein solcher Fall ist

natürlich um so wahrscheinlicher, je reichhaltigere Flächenkomplexe vorhanden sind, also je höher die Symmetrie der Kristallite ist. Hierdurch wird in der Tat bei kubisch kristallisierenden Körpern (Metallen) das Bild des Gesamtdiagrammes derart, daß die Viererzahl der zusammengehörigen Streifen im Gesamtbilde zurücktritt und man den Eindruck einer Reihe unterbrochener Kreise erhält.

Begriffe und Bezeichnungen.

	Seite		Seite
Äquator	159	Nullmeridianebene (d. Lagenkugel)	159
β	164	„oben“ und „unten“ im schiefen Diagramm	164
Debye-Scherrer-Kreis der Netzebenen (D)	158	paratrope kristallographische Richtungen (\mathfrak{B} , \mathfrak{B}_1 , \mathfrak{B}_2 , ...)	151, 152
δ_0 , δ , δ'	161 bzw. 166	paratrope Zone	160
ΔQ	154, 173	Paratropie einer kristallographischen Richtung	151
Diagrammkreis (D)	158	Punktdiagramm	155
Diatrope Ebene	160	Q	154
Diatrope Netzebene	160	$R_{(D\lambda)}$	157
Entartung von Netzebenen Gruppen zu einer diatropen Netzebene	160	Q -Kreise	172
Entartungsfälle eines Vierpunktdiagrammes	159	$(Q + \Delta Q)$ -Kreise, $(Q - \Delta Q)$ -Kreise	172
\mathfrak{F}	151	Radialdiagramm	162
Faserachse (\mathfrak{F})	151	Reflexion an einer Netzebene	163
Faserdiagramm, ideales, reales	152, 155, 171	Reflexionen höherer Ordnung	162
rechtwinkliges, schiefes	155 bzw. 164	Reflexionskreis ($D\lambda$)	157
Fasergruppen \mathfrak{B}_1 , \mathfrak{B}_2	151	Richtungswinkel (δ_0) eines Vierpunktdiagrammes	161
Faserstruktur, einfache, mehrfache	151	Richtungswinkel (δ und δ') des „oberen“ und „unteren“ Punktpaares	166
Faserstruktur, ideale, reale	152	Richtungswinkel (Q) einer Netzebenen Gruppe	154
$\gamma_{(D\lambda)}$	157	Spezifisch reflektierende Punkte	157
Gleitwinkel $\gamma_{(D\lambda)}$	157	Spezif. Reflexionsfähigkeit einer Netzebene	156
Kugelpol der Lagenkugel	160	Streifendiagramm, rechtwinklige	173
Lagenkugel	156	schiefe	176
Lagensymbol einer diatropen Netzebene	160	Streuung des Röntgeneffektes	172
$N_{(DQ)}^{(1)}$, $N_{(DQ)}^{(2)}$	157	Streuungstreifen	174
Neigungswinkel der Faserachse	164	Streuungswinkel (ΔQ) einer Netzebenen Gruppe	154, 173
Netzebene (D)	154	Teildiagramm einer Netzebenen Gruppe	154
Netzebene $\langle hkl \rangle$	154	Vierpunktdiagramm, rechtwinkliges, schiefes	158 bzw. 164
Netzebenen (D)	154	Verschwinden von Punkten bei Schiefstellung	165
Netzebenen (DQ)	154	Wanderung eines Vierpunktdiagrammes bei Schiefstellung	167
Netzebenenabstand (D)	154		
Netzebenen Gruppe (DQ)	154		
Netzebenengürtelpaar	153		
Netzebenenkreispaar	153, 155		
Neuauftreten von Punkten bei Schiefstellung	170		
Normale Diagramme	174		

Über Faserstruktur bei Metallen.

Von **Margarete Ettisch, M. Polanyi** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(1. Mitteilung.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1921.)

In einer vorangegangenen Notiz findet sich mitgeteilt, daß Metalldrähte im hart gezogenen Zustande Faserstruktur zeigen, wobei die Achse des Drahtes die Faserachse ist¹⁾. Die nachfolgende Untersuchung über hart gezogene Kupfer- und Wolframdrähte führte zur näheren Kennzeichnung dieser Faserstruktur, indem wir für diese beiden Fälle die kristallographischen Richtungen angeben konnten, nach denen die Drähte gefasert sind.

Wir stützen uns dabei sowohl in der Begriffsbildung, wie bezüglich der verwendeten röntgenoptischen Beziehungen durchweg auf die unmittelbar vorangehende Abhandlung über das Röntgen-Faserdiagramm, an deren Schluß alle neu eingeführten Begriffe in einem Index zusammengestellt sind²⁾.

Wir fanden, daß Wolframdraht einfach gefasert ist, und zwar nach der Flächendiagonale des Elementarwürfels³⁾. Bei Cu-Draht fanden wir doppelte Faserung, und zwar 1. nach der Raumdiagonale des Elementarwürfels, 2. nach der Würfelkante⁴⁾. Es ist also

die paratrophe Richtung für Wolfram: $[110]$,

die paratropen Richtungen für Kupfer: $[111]$ und $[100]$.

Im kubischen System läßt sich die Paratropie derart niedrig indizierter Richtungen am besten durch Aufsuchung der Reflexionen der diatropen Netzebenen nachweisen. Als solche tritt bei Paratropie von $[110]$, also bei Wolfram, die Netzebene $\langle 110 \rangle$ auf; bei Paratropie von $[111]$ bzw. $[100]$, also bei Kupfer, die Netzebene $\langle 111 \rangle$ bzw. $\langle 100 \rangle$.

Zum Nachweis, daß diese Netzebenen diatrop sind, verwenden wir folgendes Merkmal diatroper Netzebenen. Stellt man den Neigungswinkel (β) der Faserachse gegen den Strahl auf den Wert ein:

$$\beta = 90^\circ - \gamma$$

¹⁾ Becker, Herzog, Jancke, Polanyi, ZS. f. Phys. 4, 61, 1921.

²⁾ Eine anschaulichere Darstellung der nachfolgend verwendeten Untersuchungsmethode sowie der Ergebnisse findet sich an anderem Orte (ZS. phys. Chem.) im Drucke.

³⁾ Wolfram hat einen raumzentrierten Elementarwürfel (P. Debye, Phys. ZS. 18, 483, 1917).

⁴⁾ Kupfer hat einen flächenzentrierten Elementarwürfel (Bragg, Phil. Mag. 28, 355, 1914).

(γ = Gleitwinkel der Netzebene), so erzeugt die diatrophe Netzebene zum Unterschiede von jeder gewöhnlichen Netzebenengruppe auch bei dieser Stellung nur einen einzigen Streifen auf der Mittellinie mit ungeteiltem Intensitätsmaximum¹⁾.

Für Wolfram ist $\gamma_{110} = 20^\circ 15'$, für Kupfer ist $\gamma_{(111)} = 21^\circ 40'$, $\gamma_{100} = 25^\circ 15'$. Wir hatten also Wolframdraht bei $\beta = 70^\circ$ und Kupferdraht bei $\beta = 69^\circ$, sowie $\beta = 65^\circ$ aufzunehmen.

Das Diagramm von Wolframdraht bei $\beta = 70^\circ$ auf einer vertikal zum Strahl stehenden Platte zeigt Fig. 1. Was man dort sieht, sind die Bogenstücke, die auf dem Diagrammkreise $\langle 110 \rangle$ des Wolframs auftreten²⁾. Das in der Mittellinie gelegene, in der Mitte intensivste Bogenstück beweist die Diatropie der Netzebene $\langle 110 \rangle$ und somit auch, daß $[110]$ paratrop ist.

Die Aufnahme von Kupferdraht bei $\beta = 69^\circ$ zeigt Fig. 2. Die Platte stand vertikal zum Strahl. Am Bilde sind die Streifen zu sehen, die auf den Diagrammkreisen $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ liegen. Das Auftreten eines Streifens in der Mittellinie auf dem $\langle 111 \rangle$ -Kreise beweist die Diatropie der Netzebene $\langle 111 \rangle$, und mithin auch die Paratropie von $[111]$.

In Fig. 3 ist $\beta = 65^\circ$. Die Platte stand unter dem Winkel 40° zum Strahl, die Anordnung war dabei so getroffen, wie sie das Schema in Fig. 4 zeigt. Durch eine solche Stellung der Platte sticht ein Strahl, der von einer vertikal zur Faserachse liegenden Netzebene $\langle 100 \rangle$ reflektiert wird, gerade vertikal auf der Platte ein, wodurch die Intensität des erzeugten Diagrammstückes gesteigert wird.

Durch die schiefe Stellung der Platte durchstoßen die Debye-Scherrerkegel jetzt nicht längs Kreisen, sondern längs allgemeiner Kegelschnitte die Platte. Statt Kreisbogen treten demnach Stücke solcher Kegelschnitte auf.

Der Kegelschnitt auf Fig. 3, der dem Durchstoßpunkte am nächsten liegt, entspricht dem Diagrammkreise $\langle 111 \rangle$. Auch das Bogen-

¹⁾ Daß jede gewöhnliche Netzebenengruppe bei $\beta = 90^\circ - \gamma$ entweder zwei getrennte Streifen oder einen Streifen mit gespaltenem Intensitätsmaximum erzeugt, geht aus den Gleichungen (17), (17 a), (18), (18 a) der vorangehenden Abhandlung hervor.

²⁾ Das mehrfache Auftreten der einzelnen Bogenstücke in Form paralleler Streifen rührt von der Anwesenheit der verschiedenen Linien des als Antikathode angewendeten Kupfers her, wobei sich auch noch die L -Linie des Wolframs angedeutet findet. Letzteres schlägt sich vom Glühdraht her stets spurenweise auf der Antikathode nieder. Von diesen Linien hat man für die Strukturanalyse stets nur eine ins Auge zu fassen, und zwar am einfachsten die intensivste Linie, die auch die weichste (äußerst gelegene) ist. Durch eine spektrographische Aufnahme wurde diese Linie als die K_α -Linie des Kupfers erkannt.

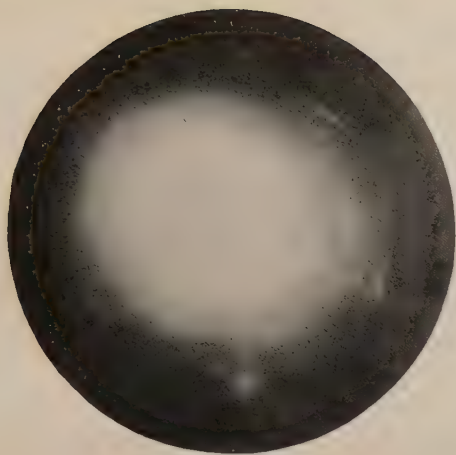


Fig. 1.

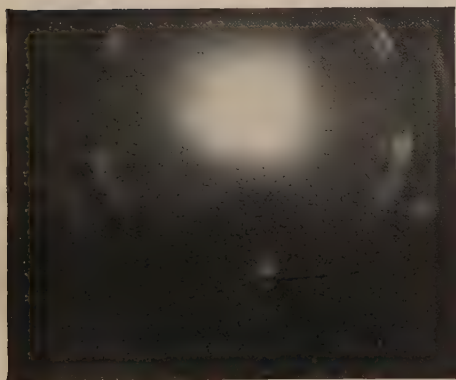


Fig. 2.

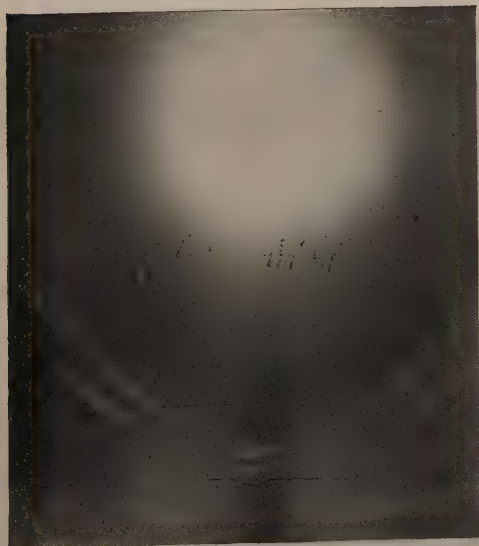


Fig. 3.

stück auf der Mittellinie — das in Fig. 2 sichtbar ist — finden wir auf dieser Kurve als „Streuungsstreifen“ wieder; es liegt am Scheitel des Kegelschnittes.

Der nächstfolgende Kegelschnitt entspricht dem Diagrammkreis $\langle 100 \rangle$. Das Kurvenstück am Scheitel des Kegelschnittes beweist die Diatropie der Netzebene $\langle 100 \rangle$ und somit auch, daß auch $[100]$ paratrop ist.

Hiermit ist die Paratropie von $[110]$ in Wo und von $[111]$ und $[100]$ in Cu erwiesen; es fehlt aber der Nachweis, daß keine weiteren

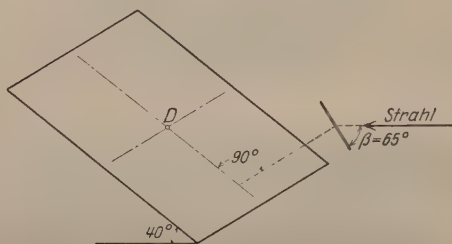


Fig. 4.

paratropen Richtungen vorhanden sind. Um diesen zu erbringen, könnte man den bisher beschriebenen Weg weitergehen, indem man systematisch nach weiteren diatropen Netzebenen sucht. Man hat es in der Hand, dies festzustellen, indem man den Winkel β nacheinander auf die einzelnen 90° - γ -Werte der verschiedenen Netzebenen einstellt. In der Tat ließ sich auf diese Weise feststellen, daß bei Wo keine $\langle 100 \rangle$ -Ebene senkrecht zur Faserachse steht: Bei Einstellung von Wo-Draht bei $\beta = 60^\circ$ tritt keine Reflexion auf den Diagrammkreis $\langle 100 \rangle$ in der Mittellinie auf. Das beweist, daß $[100]$ bei Wo nicht paratrop ist.

Doch kann man sich dieses Absuchen der einzelnen Diagrammkreise ersparen durch den Nachweis, daß sich schon aus den oben angenommenen Faserungen das vollständige Faserdiagramm restlos ableiten läßt. Ein ziemlich vollständiges Faserdiagramm erhält man etwa durch Aufnahmen in einer zylindrischen Filmkamera. Solche Filmaufnahmen sind von Wo- und Cu-Drahtbündeln gemacht worden. Das gefundene Diagramm ließ sich aus den angegebenen Faserungen vollständig deuten.

Diese Aufnahmen lassen wir in der nächsten Mitteilung folgen, woselbst ihre Deutung im Zusammenhange mit dem weiteren Untersuchungsmaterial ausgeführt werden soll.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Über die Häufigkeit unelastischer Zusammenstöße von Elektronen mit Quecksilberatomen.

Von Hertha Sponer in Göttingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1921.)

In einer Reihe von Arbeiten über Ionisierungs- und Anregungsspannungen¹⁾ von Linien der Absorptionsserien unerregter Atome ist gezeigt worden, daß die von der Bohrschen Theorie geforderte $h\nu$ -Beziehung sich in allen Fällen als gültig erwiesen hat, d. h.: läßt man Elektronen auf Gasatome auffallen, so werden sie elastisch reflektiert, solange ihre kinetische Energie kleiner ist als der Betrag $h\nu$, der nötig ist, um ein Atom von einem Quantenzustand in einen anderen überzuführen. ν bedeutet hierbei die Frequenz des betreffenden Gliedes der Absorptionsserie. Ist die Elektronenenergie gleich $h\nu$ oder größer als $h\nu$, so kann dieser Energiebetrag bei einem Zusammenstoß an das Atom abgegeben und somit ein Quantensprung angeregt werden. Die bisherigen Untersuchungen haben dabei die Frage offengelassen, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein solcher unelastischer Stoß, der mit Abgabe von Elektronenenergie an das Atom verbunden ist²⁾, vorkommt, d. h.: werden in jedem Augenblick von allen vorkommenden Zusammenstößen Z Stöße von solchen Elektronen gemacht, die den Betrag $h\nu$ besitzen, so fehlt bisher jeder Anhalt darüber, wie viele von diesen Z Stößen tatsächlich zur Anregung eines Quantensprunges geführt haben. Dieser Bruchteil von Z wird ein anderer sein, je nachdem die Elektronen gerade die für einen Quantensprung nötige Energie $h\nu$ besitzen oder einen größeren Betrag. Auf Vorschlag von Herrn Prof. Franck wurde in der vorliegenden Arbeit die Ausbeute an unelastischen Stößen und, soweit möglich, der Gang der Ausbeute mit der Geschwindigkeit, den R. Seeliger Anregungsfunktion nennt, bestimmt. Die Untersuchung wurde für die Resonanzlinie des Quecksilbers $2536,7 \text{ \AA}$ -E., die bei 4,9 Volt angeregt wird, durchgeführt. Es ist das langwellige Anfangsglied der Absorptionsserie $1,5 S - m p_2$. Diese Arbeit ist als vorläufige Mitteilung zu betrachten, da bisher nur die Größenordnung der Ausbeute festgestellt werden konnte.

1) Literaturangabe siehe Zusammenfassende Bearbeitungen von J. Franck und G. Hertz; Phys. ZS. **17**, 409, 430, 1916; **20**, 132, 1919 und J. Franck ebenda **22**, 388, 1921.

2) Auch bei elastischen Stößen erfolgt nach dem Impulssatz eine Abgabe von Elektronenenergie an das Atom. Dieser Betrag wird wegen seiner Kleinheit gegenüber der Energieabgabe bei unelastischen Stößen vernachlässigt.

Die benutzte Schaltung ist die von Franek und Hertz in ihren früheren Arbeiten angegebene.

Elektronen, die aus einem Glühdraht D traten, wurden in einem zwischen Glühdraht und Drahtnetz N liegenden elektrischen Felde beschleunigt. Nach dem Durchlaufen der Gasstrecke von 4 cm zwischen D und N traten sie durch das Drahtnetz hindurch in ein sie verzögerndes Feld ein, das zwischen dem Netz N und einer in geringem Abstand (0,4 cm) dahinter befindlichen Auffangeplatte A lag, die ihrerseits mit einem Galvanometer verbunden war. Die verzögernde Spannung konnte in Stufen von Zehntel zu Zehntel Volt variiert

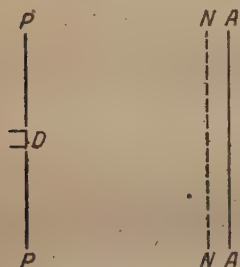


Fig. 1.

werden. Der Glühdraht war in der Mitte einer Platte P angebracht, die zu diesem Zwecke mit einem kleinen Loch versehen war. Platte und Glühdrahtmitte waren miteinander verbunden. Durch diese Lage des Glühdrahtes, sowie dadurch, daß Drahtnetz, Auffänger und Glühdrahtplatte von gleicher Größe waren, wurde eine gröbere Verbiegung der elektrischen Kraftlinien verhindert, so daß man für das Elektron eine mit dem Felde lineare Beschleunigung annehmen konnte. Bei den

Messungen wurde auf große Reinheit des Quecksilbers geachtet. Ferner wurde mit den Beobachtungen nicht eher begonnen, bis nicht die Elektronenemission große Konstanz erreicht hatte.

Es wurde dann bei konstantem Druck und konstanter beschleunigender Spannung die Zahl der auf den Auffänger gelangenden Elektronen in Abhängigkeit von der verzögernden Spannung aufgenommen, also die Geschwindigkeitsverteilung der durch das Drahtnetz auf den Auffänger gelangenden Elektronen bestimmt. Wir wollen uns erst überlegen, was für Kurven wir erwarten sollten, wobei wir annehmen wollen, daß im zweiten Kondensator zwischen N und A praktisch keine Zusammenstöße mehr vorkommen. Fernerhin wollen wir, obgleich die Elektronen mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung den Glühdraht verlassen, die Annahme machen, daß sie alle die gleiche Anfangsgeschwindigkeit hätten, und zwar nehmen wir als solche die der betreffenden Maxwell-Verteilung entsprechende mittlere Anfangsgeschwindigkeit. Solange die beschleunigende Spannung zwischen D und N so klein ist, daß die Elektronengeschwindigkeit unterhalb des kritischen Wertes, der zu einem unelastischen Stoß erforderlich ist — in unserem Falle also 4,9 Volt — bleibt, erhalten wir eine Geschwindigkeitsverteilung, wie sie elastischen Reflexionen

entspricht, bei denen mit großer Annäherung alle Richtungen im Raum gleich oft vorkommen, sobald der Druck genügend hoch gewählt ist.

Fig. 2 zeigt eine derartige Geschwindigkeitsverteilungskurve, wie sie bei einem Hg-Drucke von 1,36 mm aufgenommen wurde¹⁾. Die Ordinate gibt in Zentimetern die Galvanometerausschläge an, die der Zahl der auf den Auffänger gelangenden Elektronen proportional sind. Auf der Abszissenachse sind die verzögernden Spannungen in

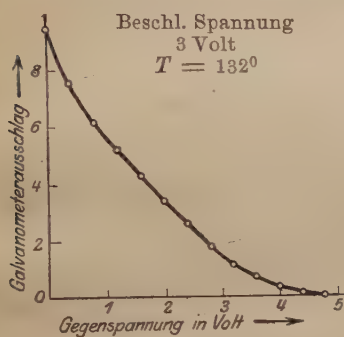


Fig. 2.

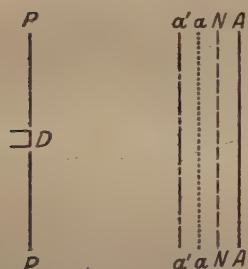


Fig. 3.

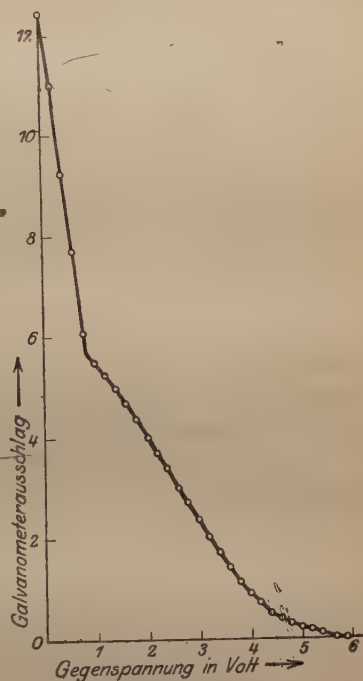


Fig. 4.

Volt aufgetragen. Steigern wir die beschleunigende Spannung so weit, daß die Elektronen an einer gewissen Stelle *a* (Fig. 3) vor dem Drahtnetz bereits die zum unelastischen Stoße nötigen 4,9 Volt besitzen, so besteht von dieser Stelle *a* ab bis zum Drahtnetz die Möglichkeit der Energieabgabe. Diejenigen Elektronen, die in dem Intervall *a*—*N* den Betrag von 4,9 Volt verlieren, werden

¹⁾ Bei dieser Kurve ist allerdings die Voraussetzung, daß im zweiten Kondensator praktisch keine Zusammenstöße mehr stattfinden, nicht erfüllt, da die mittlere freie Weglänge kleiner ist als der Abstand des Drahtnetzes vom Auffänger. Trotzdem wird diese Kurve gebracht, um zu zeigen, daß hierdurch anscheinend keine Änderung ihrer Form hervorgerufen wird.

bis zum Drahtnetz nur noch geringe Geschwindigkeiten erreichen und daher gegen verzögernde Felder oberhalb einer gewissen Grenze nicht mehr anlaufen können. Denken wir in einer Kurve wie in Fig. 2 die Zahl der auf den Auffänger gelangenden Elektronen als Funktion des Gegenfeldes aufgetragen, so wird an der Stelle dieser Grenzgegenspannung ein Knick sein, in dem plötzlich weniger Elektronen die Platte erreichen, als sie es bei nur elastischen Stößen getan hätten. Bei weiterer Erhöhung der beschleunigenden Potentialdifferenz zwischen D und N rückt die Stelle a weiter nach dem Glühdraht zu nach a' . Zwischen a' und N wird jetzt eine größere Anzahl von Stößen, die einen Quantensprung veranlassen können, stattfinden, als zwischen a und N . Die Knickstelle in der Geschwindigkeitsverteilungskurve wird nach höheren Gegenspannungen zu verschoben liegen als beim vorigen Falle, da die Elektronen im ersten Kondensator von der Stelle an, wo sie ihre Energie verloren haben, nun größere Geschwindigkeiten erreichen können als vorhin und daher erst durch größere Gegenfelder abgebremst werden. Um über die Ausbeute etwas aussagen zu können, muß man erstens die Zahl der Zusammenstöße kennen, die ein Elektron auf seinem Wege zwischen dem jeweiligen a und dem Drahtnetz N erleidet, und zweitens wissen, wie viele von allen Elektronen unelastisch gestoßen haben. Während die Bestimmung der Stoßzahl Sache der Rechnung ist, müssen wir den Anteil an Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, aus den Kurven entnehmen. Diesen Prozentsatz kann man auf folgende Weise bestimmen: Wir haben uns eben überlegt, daß die zu erwartende Kurve erst bis zu einer bestimmten Grenzspannung einen steileren Abfall und von dieser Grenzspannung ab einen schwächeren Abfall als Fig. 2 haben wird. Sie wird also eine Gestalt haben, wie sie z. B. Fig. 4 zeigt. Die Ordinate bei der Gegenspannung 0 gibt dabei den Gesamtelektronenstrom an. Kann man sich mit Hilfe dieses Anfangswertes eine Kurve konstruieren, die wie Fig. 2 nur elastischen Reflexionen entspricht, so wird eine Vergleichung dieser theoretischen Kurve mit einer gemessenen ¹⁾ in der Weise vorzunehmen sein, daß man z. B. in Fig. 4 den Teil von 1,6 Volt ab mit dem gleichen Stück der entsprechenden theoretisch konstruierten Kurve vergleicht. Aus der Differenz der Ordinaten kann man dann ohne weiteres schließen, welcher Prozentsatz aller Elektronen unelastisch gestoßen hat. Nun

¹⁾ In Wirklichkeit lagen die Verhältnisse komplizierter, indem an den gemessenen Kurven noch Korrekturen anzubringen waren, bevor sie zu einem Vergleich benutzt werden konnten; doch soll auf diese Dinge erst später bei der Diskussion der beobachteten Kurven eingegangen werden.

hat G. Hertz¹⁾ gefunden, daß Geschwindigkeitsverteilungskurven von Elektronen einer bestimmten mittleren Geschwindigkeit bei nur elastischen Zusammenstößen durch die Funktion $y = 1 - \sqrt[3]{\frac{P}{V}}$ darstellbar sind, wobei vorausgesetzt ist, daß alle Richtungen im Raume gleich oft vorkommen. V bedeutet dabei die erreichte Endspannung und P die jeweilige Gegenspannung. Fernerhin ist bei der Ableitung der Formel vorausgesetzt, daß im zweiten Kondensator keine Zusammenstöße mehr stattfinden. Dieser Bedingung wurde bei den meisten Messungen nicht genügt. Es wird jedoch durch diesen Fehler kaum die Größenordnung der Ausbeute, auf die es in dieser Arbeit nur ankommt, gefälscht werden können.

Im allgemeinen werden bei genügend hohen beschleunigenden Feldern alle möglichen Quantensprünge im Atom angeregt werden können, so daß wir Kurven mit mehreren Knicken erwarten werden. Im Quecksilber liegen die Verhältnisse insofern sehr günstig, als wir aus den darüber vorliegenden Arbeiten²⁾ wissen, daß der Quantensprung bei 4,9 Volt an Intensität die anderen Sprünge weit überragt. Daher traten diese, noch dazu in unserer einfachen Anordnung, nicht hervor und konnten darum vernachlässigt werden. Es ist überhaupt im allgemeinen derjenige Quantensprung, der der kleinsten Energieabgabe entspricht, also der Sprung, der die Resonanzlinie anregt, der stärkste. Im Quecksilber kennen wir allerdings durch die Arbeit von Franck und Einsporn³⁾ noch einen Quantensprung kleinerer Energieabgabe. Durch 4,7 Volt kann nämlich der Übergang $1,5 S - 2p_3$ erzwungen werden. Dieser nach dem Auswahlprinzip verbotene Quantensprung tritt jedoch mit weit geringerer Intensität auf als der Übergang $1,5 S - 2p_2$. Einige Bemerkungen über die Anregung dieses Quantensprunges finden sich am Schluß.

Bevor wir auf die beobachteten Geschwindigkeitsverteilungskurven eingehen, wollen wir erst kurz angeben, in welcher Weise man in erster Näherung zu einem Wert für die Stoßzahl gelangen kann. Wir wollen Überlegungen benutzen, wie sie G. Hertz⁴⁾ bei der Berechnung des Energieverlustes bei elastischen Zusammenstößen verwandt hat. Die negative x -Achse zeige die Richtung des elektrischen Feldes an. Ist v die Geschwindigkeit des Elektrons, λ die mittlere

1) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

2) Literaturangabe siehe zusammenfassende Bearbeitungen von J. Franck und G. Hertz, l. c. und J. Franck, l. c.

3) J. Franck und E. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.

4) G. Hertz, l. c.

freie Weglänge, γ die Beschleunigung des Elektrons im elektrischen Feld, also $\frac{\gamma}{2} t^2$ die während eines freien Weges vt frei durchfallene Strecke, so erhält man das Stück, um welches das Elektron in der Zeiteinheit in der x -Achse vorwärtsgekommen ist, durch Summation der auf den einzelnen freien Wegen frei durchfallenden Strecken, also:

$$\int_0^{\infty} \frac{\gamma}{2} t^2 \frac{v^2}{\lambda^2} e^{-\frac{vt}{\lambda}} dt = \frac{\gamma \lambda}{v} = v_x.$$

Hertz bezeichnet diese Größe als Fortschrittggeschwindigkeit längs der x -Achse. Zur Berechnung der Stoßzahl müssen wir die Länge des wahren komplizierten Elektronenweges kennen. Während das Elektron ein Element dl des wahren Weges mit der Geschwindigkeit v durchläuft, wobei $v = v(x)$ ist, durchläuft es auf der x -Achse das Stück dx mit der Geschwindigkeit v_x , d. h. $\frac{dl}{dx} = \frac{v(x)}{v_x}$. Setzen wir für v_x seinen Wert ein und summieren wir über alle Wegelemente, so erhalten wir für den wahren Elektronenweg den Ausdruck

$$l = \int_0^L \frac{v(x)}{\gamma \lambda} dx.$$

L bezeichnet den Abstand des Glühdrahtes vom Drahtnetz und v ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen. Die Stoßzahl erhalten wir durch Division mit λ .

$$Z = \frac{l}{\lambda} = \int_0^L \frac{v^2(x) dx}{\gamma \lambda^2}.$$

Bezeichnet v_0 die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, so gilt

$$\frac{m}{2} v(x)^2 - \frac{m}{2} v_0^2 = e V(x),$$

wo $V(x)$ die angelegte Spannung bedeutet, und Z geht über in

$$Z = \frac{1}{\gamma \lambda^2} \int_0^L \left\{ \frac{2e V(x)}{m} + v_0^2 \right\} dx.$$

Diese Stoßformel gilt für das beschleunigende Feld, also für den ersten Kondensator. Bei kleinen beschleunigenden Spannungen ist die Zahl der Stöße im zweiten Kondensator gegenüber derjenigen im ersten nicht mehr zu vernachlässigen, wie wir bei der Besprechung

der Kurven noch näher diskutieren werden. Um eine Stoßzahl für den zweiten Kondensator zu finden, muß man sich nur überlegen, daß hier die Bewegung des Elektrons längs der x -Achse nicht mehr in Analogie zum freien Falle, sondern zum Wurf nach oben zu setzen ist, da die Elektronen mit einer ziemlich großen Geschwindigkeit durch das Drahtnetz hindurchtreten und nun gegen ein verzögerndes Feld anlaufen. In den meisten Fällen genügt es jedoch, die in Frage kommende Stoßzahl für den ersten Kondensator zu kennen.

Unsere Überlegungen enthalten noch mehrere bisher nicht erwähnte Vernachlässigungen, die wir jetzt besprechen wollen. Z. B. ist λ keine Konstante, sondern es gilt $\lambda = \lambda[v(x)]$. Diese Vernachlässigung ändert an dem Werte des Stoßintegrals sehr wenig, wie man sofort aus gas-kinetischen Überlegungen in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen entnehmen kann. Schwerer dagegen fällt der Umstand ins Gewicht, daß wir die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen vernachlässigt und mit einer mittleren Geschwindigkeit gerechnet haben. Dieser Fehler wird sich besonders bei kleinen beschleunigenden Spannungen bemerkbar machen, weil in diesen Fällen die Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr als klein gegen das beschleunigende Feld angesehen werden kann. Eine exakte Rechnung müßte darauf Rücksicht nehmen. Fernerhin ist bei der Berechnung der Fortschreitungs-geschwindigkeit so getan worden, als ob die Elektronen den Glühdraht mit der Geschwindigkeit 0 verließen. Das ist näherungsweise be-rechtigt, da ohne beschleunigendes Feld praktisch keine Elektronen den Auffänger erreichen. Werden aber infolge des angelegten Feldes Elektronen durch das Drahtnetz hindurchfliegen, so muß bei diesen natürlich berücksichtigt werden, daß ihr Geschwindigkeitswert nicht lediglich vom Felde herrührt, sondern die Anfangsgeschwindigkeit mit darin enthalten ist, wie auch in der Stoßformel zum Ausdruck kommt. Hätten wir uns die erwähnten Vernachlässigungen nicht erlaubt, so würde jedoch selbst eine vollständig einwandfreie Theorie die Stoßzahl nicht genau angeben können, da die Unsicherheit in der Kenntnis vom Durchmesser des Hg-Atoms ziemlich groß ist und dieser Wert in den Ausdruck für die freie Weglänge eingeht. Eine experimentelle Bestimmung dieser freien Weglänge soll im hiesigen Institut noch ausgeführt werden. Hier wurde als Durchmesser des Hg-Atoms der Wert $3 \cdot 10^{-8}$ cm benutzt, den man aus dem von van Laar¹⁾ angegebenen Wert der Größe b der van der Waalsschen Gleichung sich berechnen kann.

¹⁾ J. J. van Laar, ZS. f. anorgan. Chem. **104**, 81, 1918.

Nachdem wir nun wissen, in welcher Weise wir die Zahl der Stöße z. B. in einem Raume zwischen a und N (Fig. 3) berechnen können — wir müssen dazu in dem Stoßintegral nur die entsprechenden Grenzen einsetzen —, wollen wir jetzt aus der Betrachtung der aufgenommenen Kurven den Prozentsatz der Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, bestimmen.

Fig. 5 zeigt eine bei 6,6 Volt konstanter beschleunigender Spannung aufgenommene Geschwindigkeitsverteilung. Die Aufnahme wurde bei 0,45 mm Hg-Druck entsprechend einer Temperatur von 109° gemacht. Die Ordinate — Galvanometerausschlag in Zentimetern — mißt wieder

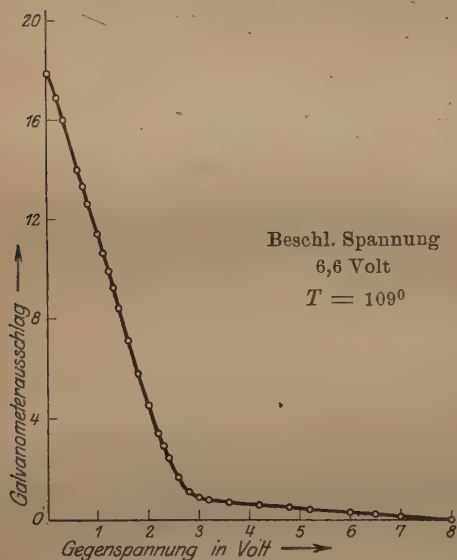


Fig. 5.

die Zahl der auf den Auffänger gelangenden Elektronen und die Abszisse gibt die verzögernden Spannungen in Volt an. Ob diese Kurve noch durch ein Kontaktpotential zu korrigieren sei, wurde folgendermaßen geprüft: Es wurde die Zahl derjenigen Elektronen, die nach Zusammenstoßen mit Hg-Atomen noch kinetische Energie behalten haben, als Funktion der beschleunigenden Spannung aufgenommen — wir wollen diese Stromspannungskurve als partielle bezeichnen —, während eine kleine konstante Gegenspannung zwischen Drahtnetz und Auffangeplatte lag. Eine solche Kurve gibt uns die wahre mittlere Geschwindigkeit, mit der die Elektronen durch das Drahtnetz hindurchtreten, d. h. diejenige Geschwindigkeit, die sie infolge beschleunigender Spannung ihrer Anfangsgeschwindigkeit und eines zwischen Glühdraht und Drahtnetz liegenden Kontaktpotentials besitzen. Da das erste Maximum statt bei 4,9 Volt, bei 3,8 Volt lag (die genaue Deutung solcher Kurven ist von Franck und Hertz früher gegeben worden), wurde für die Summe Anfangsgeschwindigkeit + Kontaktpotential der Wert 1,1 Volt entnommen. Im Gegensatz hierzu liefert die Differentiation einer Geschwindigkeitsverteilungskurve mit nur elastischen Reflexionen, wie sie z. B. Fig. 2 darstellt,

die Geschwindigkeitsverteilung der durch das Drahtnetz hindurchtretenden Elektronen zuzüglich der sie im zweiten Kondensator beeinflussenden Potentialdifferenzen, die außer der angelegten Gegenspannung noch Kontaktpotentiale zwischen Netz und Auffangeplatte enthalten. Benutzt man für die Differentiation eine bei 3 Volt beschleunigender Spannung aufgenommene Kurve, so würde man aus ihr ohne Kenntnis der partiellen Stromspannungskurve auf 3,1 Volt-Elektronen schließen. Die Berücksichtigung dieser partiellen Kurve zeigt jedoch, daß 4,1 Volt-Strahlen durch das Drahtnetz in den zweiten Kondensator eingetreten sind, und daß hier außer der angelegten verzögernden Spannung noch 1 Volt Kontaktpotentialdifferenz die Elektronen abbremst. Da die Kontaktpotentiale für alle unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Kurven dieselben sind, so entspricht die Kurve in Fig. 5 tatsächlich einer beschleunigenden Spannung von 7,6 Volt, und die Abszissenwerte liegen alle um 1 Volt zu tief, d. h. der Abszissenwert 0 zeigt in Wirklichkeit bereits 1 Volt Gegenspannung an, so daß wir uns die Kurve auf die wahre Gegenspannung 0 noch extrapolieren müssen. Der Verlauf ist ganz derjenige, wie wir ihn nach unseren früheren Betrachtungen erwartet haben: Der anfänglich steile Abfall der Kurve zeigt, daß ein großer Teil aller Elektronen unelastisch gestoßen und von der Stelle dieses Stoßes ab durch das beschleunigende Feld nur noch kleine Geschwindigkeiten erreicht hat und nur gegen verzögernde Felder unterhalb einer gewissen Grenze anlaufen konnte. Während wir aber die theoretischen Überlegungen für Elektronen einer bestimmten mittleren Geschwindigkeit durchgeführt haben, ist in den gemessenen Kurven die ganze Geschwindigkeitsverteilung enthalten, und der Knick bei 3,0 Volt entspricht keineswegs der mittleren Geschwindigkeit. Vielmehr müssen wir folgendermaßen überlegen: Die aus dem Draht mit der größten Anfangsgeschwindigkeit kommenden Elektronen werden am schnellsten die zum unelastischen Stoß erforderliche Energie gewinnen und daher von allen solchen Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, bis zum Drahtnetz auch wieder die größte Geschwindigkeit erreichen können, so daß sie erst durch verhältnismäßig hohe Gegenspannungen abgebremst werden können. Diese Elektronen sind durch den Knick bei 3,0 Volt gekennzeichnet. Durch folgende Überlegungen habe ich aus diesem Wert die Breite der Geschwindigkeitsverteilung entnommen: Haben die Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, nach ihrem Energieverlust maximal noch 4,0 Volt erwerben können, so erreichen diejenigen, die nur elastische Reflexionen erleiden, $4,9 + 4,0 = 8,9$ Volt. Vom Felde und dem Kontaktpotential rühren 7,6 Volt her, so daß 1,3 Volt schein-

bar die Anfangsgeschwindigkeit der schnellsten Elektronen ist. In diesen 1,3 Volt steckt jedoch noch 0,5 Volt Spannungsabfall am Glühdraht¹⁾, so daß die Breite der Geschwindigkeitsverteilung 0,8 Volt beträgt. Betrachten wir jetzt den zweiten Teil der Kurve von der Knickstelle ab. Er entspricht solchen Elektronen, die keinen unelastischen Stoß erlitten haben, und hat ebenfalls den erwarteten Verlauf. Wenden wir weiter unsere früheren Überlegungen an, so werden wir jetzt zu der gemessenen Kurve uns die entsprechende theoretische konstruieren. Die dazu erforderliche mittlere Geschwindigkeit kennen wir nun. Ebenso kennen wir durch die Anfangsordinate der auf die wahre Gegenspannung 0 extrapolierten Kurven die Gesamtzahl aller Elektronen, die die Auffangeplatte erreichen.

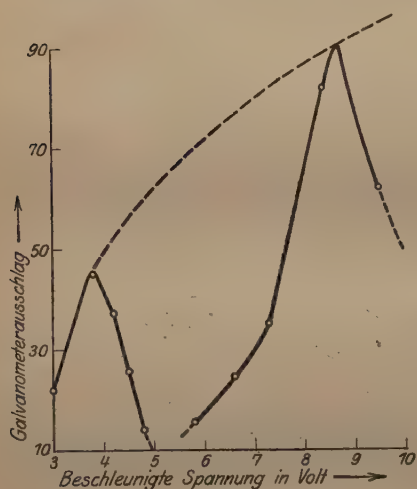


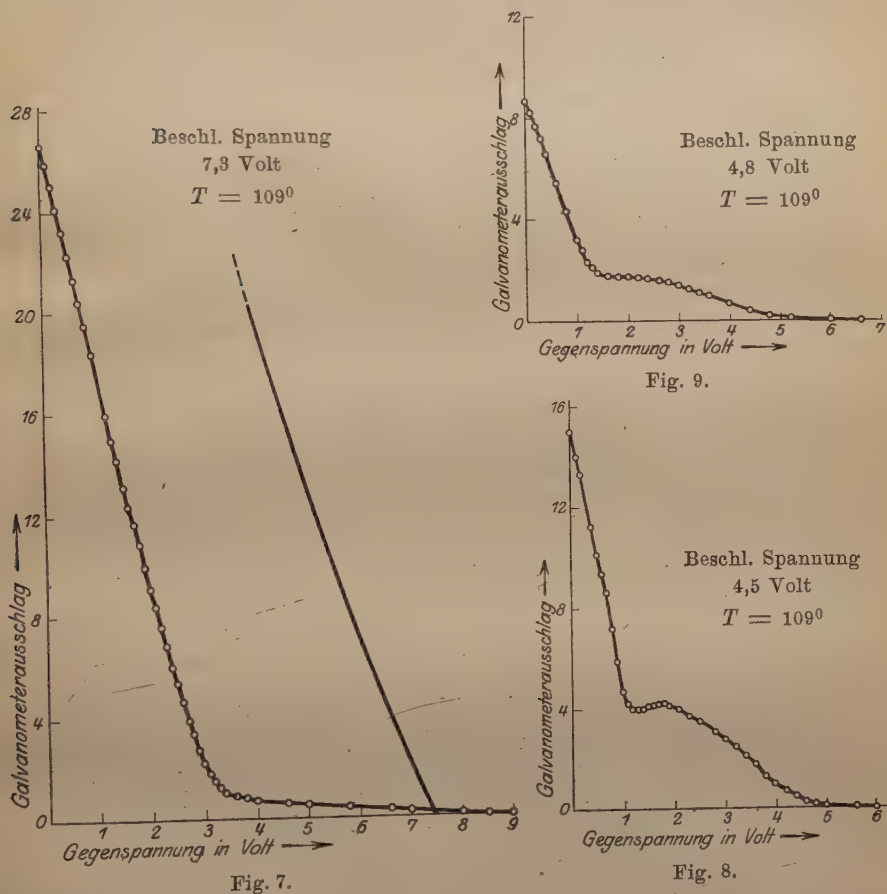
Fig. 6.

im zweiten Kondensator nur noch geringe kinetische Energie geblieben ist, im Gegenfelde 0 nur wenige die Galvanometerplatte erreichen. Dieses Verhalten kann man an den Anfangsordinaten der auf die wahre Gegenspannung 0 extrapolierten Kurven direkt ablesen. Konstruiert man nämlich eine Kurve, bei der als Ordinaten die Anfangsordinaten der verschiedenen Geschwindigkeitsverteilungskurven und als Abszissen die diesen Kurven entsprechenden beschleunigenden Spannungen aufgetragen sind, so erhält man das Bild einer partiellen Stromspannungskurve.

¹⁾ Der gesamte Spannungsabfall betrug 1 Volt; in meiner Anordnung war jedoch, wie schon erwähnt, die Platte mit der Glühdrahtmitte verbunden.

Bei diesen Überlegungen haben wir nicht berücksichtigt, daß im zweiten Kondensator ebenfalls Zusammenstöße stattfinden, die zu einer Energieabgabe führen, und es bleibt zu untersuchen, welchen Einfluß sie auf die Kurven haben werden. Aus der Bestimmung der Fortschrittggeschwindigkeit wissen wir, daß Elektronen mit wenig von Null verschiedenen Geschwindigkeiten ohne angelegtes beschleunigendes Feld in sehr geringer Anzahl zum Drahtnetz gelangen. Folglich werden von solchen Elektronen, denen nach dem Energieverlust von 4,9 Volt

Fig. 6 gibt das Bild dieser Kurve wieder. Da mit wachsender Beschleunigung die Zahl der in den zweiten Kondensator eintretenden Elektronen an und für sich zunehmen muß, etwa in der Form der gestrichelten Kurve, bis Sättigung erreicht ist, so sehen wir aus der Differenz der beiden Kurven den Verlust des gesamten Elektronenstromes, der dadurch bedingt ist, daß die langsamen Elektronen beim



Gegenfeld 0 den Auffänger nicht erreichten. Da uns für die Konstruktion der theoretischen Kurven, die wir für den Vergleich mit den gemessenen brauchen, die Gesamtzahl der Elektronen interessiert, die in den zweiten Kondensator eingetreten ist, so werden wir in erster Näherung als Anfangsordinaten die den verschiedenen beschleunigenden Spannungen entsprechenden Werte der gestrichelten Kurve benutzen dürfen. Mit Hilfe dieser Werte wurden die den

verschiedenen gemessenen Kurven entsprechenden theoretischen konstruiert und der Vergleich in der angegebenen Weise durchgeführt. Es ist dabei gleichgültig, ob wir z. B. in Fig. 5 oder in Fig. 7, die durch das Kontaktpotential in Wirklichkeit einer beschleunigenden Spannung von 8,3 Volt entspricht, diesen Vergleich für eine Stelle bei 5 Volt oder 6 Volt oder 7 Volt Gegenspannung durchführen, wenn wir uns nur jenseits des Knickes befinden.

In Fig. 7 ist ein Teil der theoretischen Kurve eingezeichnet. Wir werden zwar für die verschiedenen Stellen nicht genau den gleichen Prozentsatz an Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, bekommen, aber dadurch, daß die Stoßzahl im zweiten Kondensator sich ebenfalls mit der Gegenspannung ändert, bleibt die Ausbeute konstant. Folgende Tabelle gibt an, von welcher Größenordnung der Prozentsatz der Elektronen ist, die unelastisch gestoßen haben. Die Werte entsprechen einem Hg-Druck von 0,45 mm.

Geschwindigkeit der Elektronen in Volt	8,4	7,7	6,9	5,9	5,6	5,4
Prozentsatz der unelastisch stoßenden Elektronen .	95	92	92	82	66	42

Bevor wir an die Berechnung der Ausbeute gehen, wollen wir noch einige Kurven bei kleinen beschleunigenden Spannungen betrachten.

Die Fig. 8 und 9 stellen derartige (noch unkorrigierte) Kurven dar. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die früher betrachteten,

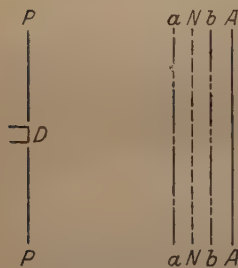


Fig. 10.

nur fällt in Fig. 8 ein Maximum auf und Fig. 9 enthält eine schwache Andeutung eines Maximums. Dieses Maximum rührt daher, daß bei kleinen beschleunigenden Spannungen die Größe der Stoßzahl im zweiten Kondensator mit jener im ersten vergleichbar wird. Man kann sich das folgendermaßen vorstellen:

An der Stelle *a* möge ein Elektron 4,9 Volt Geschwindigkeit erlangt haben und es herrsche ein solches beschleunigendes Feld, daß es durch das Drahtnetz mit 5,5 Volt Geschwindigkeit hindurchfliegen kann. Ist das der Fall, so kann es nun im zweiten Kondensator *N—A* unelastisch mit einem Hg-Atom zusammenstoßen. Je nach der Größe der Gegenspannung wird der Weg im zweiten Kondensator, auf dem es die Möglichkeit der Energieabgabe hat, verschieden lang sein. Bei den eben betrachteten Verhältnissen sind bei kleinen Gegenspannungen der Weg von *a* bis *N* im beschleunigenden Feld und der Weg von *N* bis *b*, wo es bei *b* infolge des verzögernden Feldes wieder 4,9 Volt erreicht hat, von gleicher Größenordnung,

so daß auch die Zahl der Stöße in beiden Kondensatoren von ungefähr gleicher Größenordnung ist, wie die Rechnung gezeigt hat. Bei Steigerung der verzögernden Spannung kommen immer weniger elastisch stoßende Elektronen auf die Platte, wie wir aus Fig. 2 schon wissen. Andererseits verkleinern wir mit wachsendem Gegenfeld den Stoßraum $N - b$ im zweiten Kondensator und geben damit den Elektronen weniger oft Gelegenheit, 4,9 Volt zu verlieren, als bei kleinem Gegenfeld, so daß ein Teil Elektronen, der vorher unelastisch stieß, jetzt nur elastische Reflexionen erleidet. Wir haben also hier zwei sich entgegenarbeitende Effekte, durch deren Überlagerung ein Maximum entstehen kann, wie Fig. 8 zeigt. Daß das Maximum bei höheren Spannungen nicht auftritt, liegt daran, daß in diesen Fällen die Stoßzahl im beschleunigenden Felde sehr viel größer ist als diejenige im verzögernden, so daß die Energieabgabe meistens im ersten Kondensator erfolgt.

Nachdem wir die experimentellen Verhältnisse genau erläutert haben, wollen wir an die Berechnung der Ausbeute herangehen, die wir natürlich auch nur im Mittel angeben können. Den Prozentsatz derjenigen Elektronen, die 4,9 Volt verloren haben, haben wir für die verschiedenen Geschwindigkeiten in der Tabelle angeführt. Zu jedem Wert wurde dann die Zahl der Stöße, die ein Elektron machen kann, solange seine Energie nicht unterhalb von 4,9 Volt liegt, berechnet. Bezeichnet man diese Stoßzahl mit Z und ist n_0 die Gesamtzahl der Elektronen, n die Zahl derjenigen, die nach Z Zusammenstößen übrig bleiben, ohne einen unelastischen Stoß erlitten zu haben, so gilt $n = n_0 (1 - a)^Z$. Dabei bedeutet a die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron mit einer Energie $\geq 4,9$ Volt bei seinem Zusammenstoß den Quantensprung anregt. Bei den Verhältnissen, unter denen Fig. 7 aufgenommen wurde, beträgt diese Stoßzahl annähernd 800, d. h. ein Elektron macht, während seine Geschwindigkeit von 4,9 auf 8,4 Volt steigt, rund 800 Stöße¹⁾. Unter diesen Verhältnissen stoßen nach der Tabelle 95 Proz. aller Elektronen unelastisch. In diesem Beispiel berechnet sich aus der angegebenen Formel der Wert für a zu 0,38 Proz. Das scheint zunächst eine sehr geringe Ausbeute zu sein. Es ist das aber keineswegs der Fall. Wir brauchen uns nur zu überlegen, daß z. B. die Wahrscheinlichkeit der Energieabgabe unter anderem abhängen kann von dem Winkel, unter dem das Elektron auf das Atom

¹⁾ Da der Prozentsatz von 95 Proz. (s. Tabelle) bei 7 Volt Gegenspannung gewonnen wurde, konnte die Stoßzahl im zweiten Kondensator vernachlässigt werden, weil bei diesem stark verzögernden Feld die Geschwindigkeit sehr schnell von 8,4 auf 4,9 Volt herabsinkt.

auffällt. Da alle Winkel von $0 - \pi$ vorkommen, ist es immerhin viel, wenn von 1000 unter beliebigen Winkeln auffallenden Elektronen vier wirksam stoßen. Die auf diese Weise für die verschiedenen Geschwindigkeiten bei einem Quecksilberdruck von 0,45 mm gewonnenen Ausbeuten sind in der anfangs ausgezogenen und dann punktiert fortgesetzten Kurve der Fig. 11 aufgetragen.

Die Ordinate zeigt die prozentuale Ausbeute an und die Abszisse die in Volt gemessenen Elektronengeschwindigkeiten. Zur Gewinnung der Kurve ist folgendes zu sagen: Bei der Berechnung der Stoßzahl haben wir eine bestimmte mittlere Geschwindigkeit verwendet, die wir aus den Kurven, wie angegeben, entnommen haben. Mit Hilfe dieser mittleren Geschwindigkeit wurden auch die theoretischen Kurven konstruiert zur Gewinnung des Prozentsatzes an unelastisch stoßenden Elektronen. Beide Verfahren werden nun ungenau für Elektronengeschwindigkeiten, die wenig über 4,9 Volt liegen, d. h. bei welchen

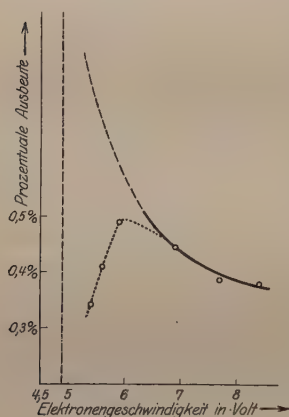


Fig. 11.

die Breite der Geschwindigkeitsverteilung nicht mehr als klein gegen die mittlere Elektronengeschwindigkeit anzusehen ist. Wir müssen also sagen, daß die ersten drei Punkte der Ausbeutekurve, die punktiert miteinander verbunden sind, vollkommen unsicher sind und für den Kurvenverlauf gar nichts bedeuten. Die Punkte bei höheren Elektronengeschwindigkeiten geben die Größenordnung der mittleren Ausbeute wohl annähernd richtig wieder, ebenso ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Vermutlich wird die Kurve in dem gestrichelten Sinne ihre Fortsetzung finden, wonach wir ein Maximum der mittleren

Ausbeute bei 4,9 Volt erwarten dürfen. Überlegt man sich nämlich, daß bei den verschiedenen Verfahren zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen sich immer wieder erwiesen hat, daß für alle Quantensprünge sich die gesamte Voltskala um den gleichen, durch Anfangsgeschwindigkeit und Kontaktpotentiale bedingten Wert verschiebt, so ist das nur möglich, wenn für alle Quantensprünge die maximale Ausbeute gerade an der Stelle der kritischen Geschwindigkeit liegt, die für den betreffenden Übergang als Mindestenergie notwendig ist, oder an einer Stelle, die für alle Quantensprünge um den gleichen Voltbetrag nach höheren Geschwindigkeiten zu verschoben ist. Da die letztere Möglichkeit äußerst unwahrscheinlich ist, wird man

zu der durch die Extrapolation der Kurve angegebenen Deutung neigen. Ein Vergleich dieser Schlüsse mit denen, die Seeliger¹⁾ aus der Stärke der Lichtanregung an verschiedenen Stellen einer Entladungsbahn für die Anregungsfunktion zieht, ist nicht möglich, da meine Untersuchung den Bereich kleiner Elektronengeschwindigkeiten zum Gegenstand hat, während R. Seeliger in seinen Arbeiten sich mit dem Gebiete von 50 bis 200 Volt Geschwindigkeit beschäftigt.

Analoge Messungen, wie bei dem Hg-Druck von 0,45 mm sind auch bei tieferen Drucken ausgeführt worden. Hier fällt der oben erwähnte Fehler, daß noch Zusammenstöße im zweiten Kondensator stattfinden, fort. Dafür zeigt sich, daß die Elektronen sich nicht mehr so bewegen, daß alle Richtungen im Raume gleich oft vorkommen, vielmehr ist infolge der größeren freien Weglänge die Zahl der Stöße bereits so gering geworden, daß eine Vorzugsrichtung in Richtung des Feldes sich bemerkbar macht. Als Resultat ergibt sich ein Wert, der

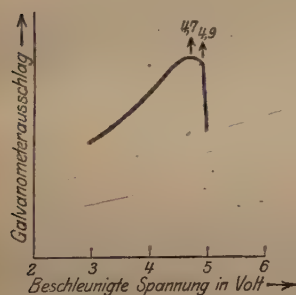


Fig. 12.

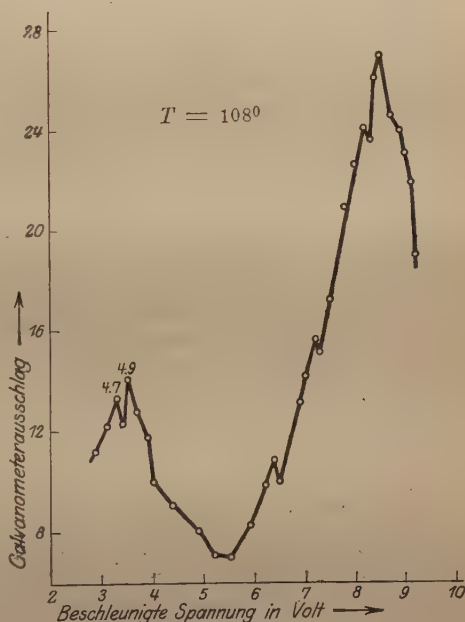


Fig. 13.

drei- bis fünfmal größer ist als der bei 0,45 mm Druck berechnete. Geht man zu höheren Drucken über, so sinkt der nach dem gleichen Rechenverfahren gewonnene Wert der Ausbeute wesentlich herunter. Eine Erklärung dieser Ergebnisse wird erst durch eine Theorie möglich sein, die von den erwähnten Vernachlässigungen frei ist.

Außer diesen vorläufigen Ergebnissen über die Anregungsfunktion der Linie 2536,7 Å.-E., die dem Übergang $1,5S - 2p_2$ entspricht, sollen

¹⁾ R. Seeliger, ZS. f. Phys. 2, 409, 1920.

noch einige Angaben gemacht werden, über den Übergang $1,5S - 2p_3$, der durch 4,7 Volt angeregt wird. Sein Auftreten ist zuerst von Franck und Einsporn¹⁾ lichtelektrisch und durch Aufnahme einer partiellen Stromspannungskurve nachgewiesen worden. In dieser Arbeit ist die partielle Stromspannungskurve noch einmal aufgenommen worden, da man auch daraus Schlüsse für die Anregungsfunktion dieses Quantensprunges ziehen kann. Würde sie sich nämlich ähnlich verhalten wie die Anregungsfunktion des 4,9 Volt-Quantensprunges, so müßten wir folgende partielle Stromspannungskurve erwarten (Fig. 12), wobei das Maximum bei 4,7 Volt und die Stelle des jähen Abfalls bei 4,9 Volt liegen muß. Aufgenommen wurde bei 108° jedoch die in Fig. 13 abgebildete Kurve. Die konstante Gegenspannung betrug zuzüglich eines geringen Kontaktpotentials 0,5 Volt. Daß bereits $\frac{1}{10}$ Volt nach dem Maximum bei 4,7 Volt wieder ein Ansteigen des Elektronenstromes erfolgt, ist so zu verstehen, daß der Anregungsbereich für den durch 4,7 Volt angeregten Übergang $1,5S - 2p_2$ sehr schmal sein muß, d. h. sich praktisch nur über wenige Zehntel Volt erstrecken kann. Ob dieses interessante Ergebnis im Zusammenhang damit steht, daß der Übergang $1,5S - 2p_3$ ein quantentheoretisch verbotener ist, möge dahingestellt bleiben.

Zusammenfassung:

Fassen wir den Inhalt obiger Ausführungen kurz zusammen, so ergibt sich, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen, die zur Anregung der Resonanzlinie 2536,7 Å.-E. im Hg führen, also 4,9 Volt Energie an das Atom übertragen, bis zur Größenordnung von einigen Prozenten ansteigen kann.

Fernerhin wurde geschlossen, daß der Anregungsbereich für den Übergang $1,5S - 2p_3$, der durch 4,7 Volt angeregt wird, sich praktisch nur über wenige Zehntel Volt erstrecken kann.

Anscheinend liegt die maximale Ausbeute immer an der Stelle der kritischen Geschwindigkeit, die zur Anregung des betreffenden Quantensprunges als Mindestenergie erforderlich ist.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in der damaligen physikalischen Abteilung ausgeführt.

Göttingen, Physikalisches Institut, Juli 1921.

¹⁾ J. Franck u. E. Einsporn, l. c.

Über parallele Störungen von parallelen erdmagnetischen und erdelektrischen Elementen.

Von **Satyendra Ray**, Canning College in Lucknow (Indien).

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1921.)

Man kann ein sichtbares Bild der elektromagnetischen Wellenfortpflanzung erreichen, wenn man den Äther als eine Mischung der elektrischen und magnetischen Ladungen annimmt. Nimmt man auch wägbare Materien als solche Mischungen, so kann man möglicherweise das magnetische Feld der Erde erklären. Die Gleichungen

$$\frac{1}{c} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial \gamma}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial z}; \quad \frac{1}{c} \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}; \quad \frac{1}{c} \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial y} \quad (1)$$

und

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}; \quad -\frac{1}{c} \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}; \quad -\frac{1}{c} \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \quad (2)$$

sind, nach Drude, zwei Korkzieher-Gesetze für die elektrischen und magnetischen Ströme, wobei das erstere rechtshändig und das zweite linkshändig ist.

Die tägliche Rotation der Erde pflegt nach (1) das Feld eines magnetischen Dipoles zu verursachen. Wenn wir die wirkliche Richtung erhalten wollen, so müssen wir in der Erdmischung die elektrische Ladung als negativ und die magnetische als positiv annehmen. Diese Rotation gibt uns das konstante magnetische Feld.

Die Bewegung der Erde in ihrer Bahn gibt uns die Veränderungen des magnetischen Feldes. Eine Ladung in Bewegung ist gleich einem Strom mit kreisförmigen Kraftlinien, welche senkrecht zur Bewegungsrichtung sind. Die Rotation der Erde durch ein solches Feld verursacht eine tägliche Veränderung. Es muß bemerkt werden, daß diese Veränderung die vertikale Komponente nicht berührt.

Es gibt auch eine andere Ursache für die tägliche Veränderung. Wenn wir in die Gleichungen der Lichtwellen setzen

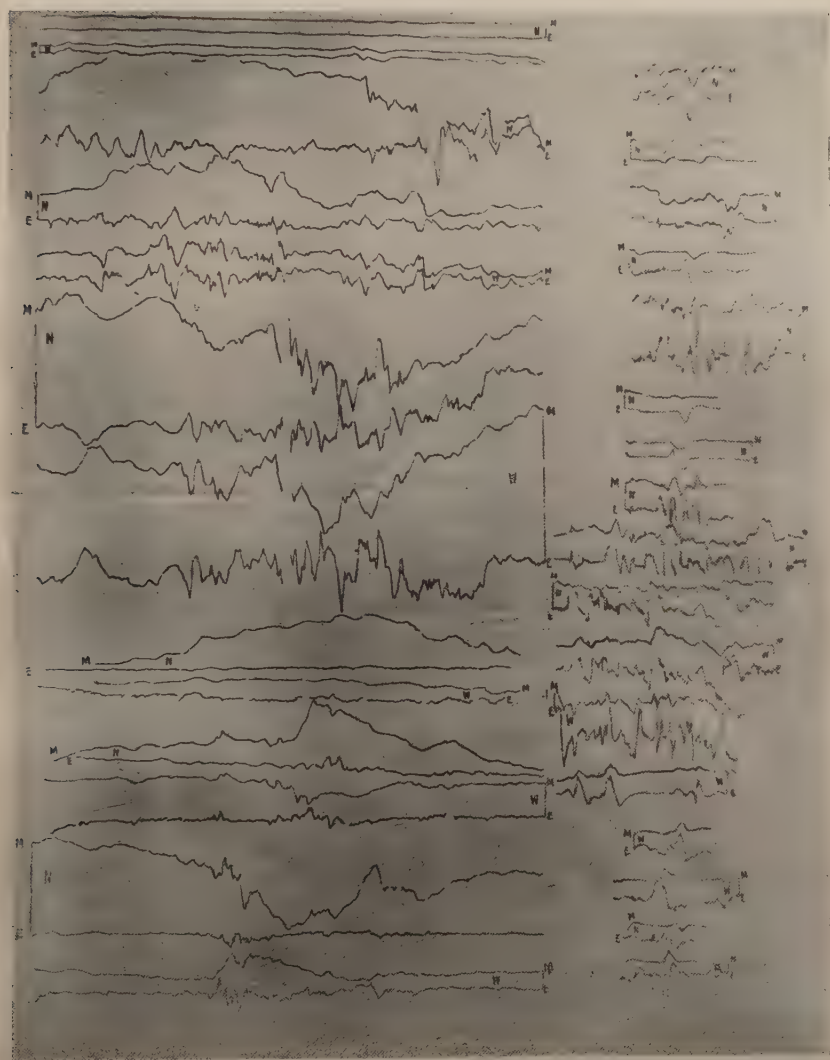
$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = \frac{4 \pi q_e}{\epsilon}$$

und

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = \frac{4 \pi q_m}{\mu} \quad (3)$$

so finden wir eine elektrische und eine magnetische konstante Kraft gleich $\frac{2 q_e \lambda}{\epsilon}$ und $\frac{2 q_m \lambda}{\mu}$ in der Richtung der Fortpflanzung. Wenn wir, wie im letzten Falle, die Erde als eine Mischung der negativen elektrischen Ladung und der positiven magnetischen Ladung annehmen, so haben wir parallele Veränderungen verursachende Kräfte auf eine

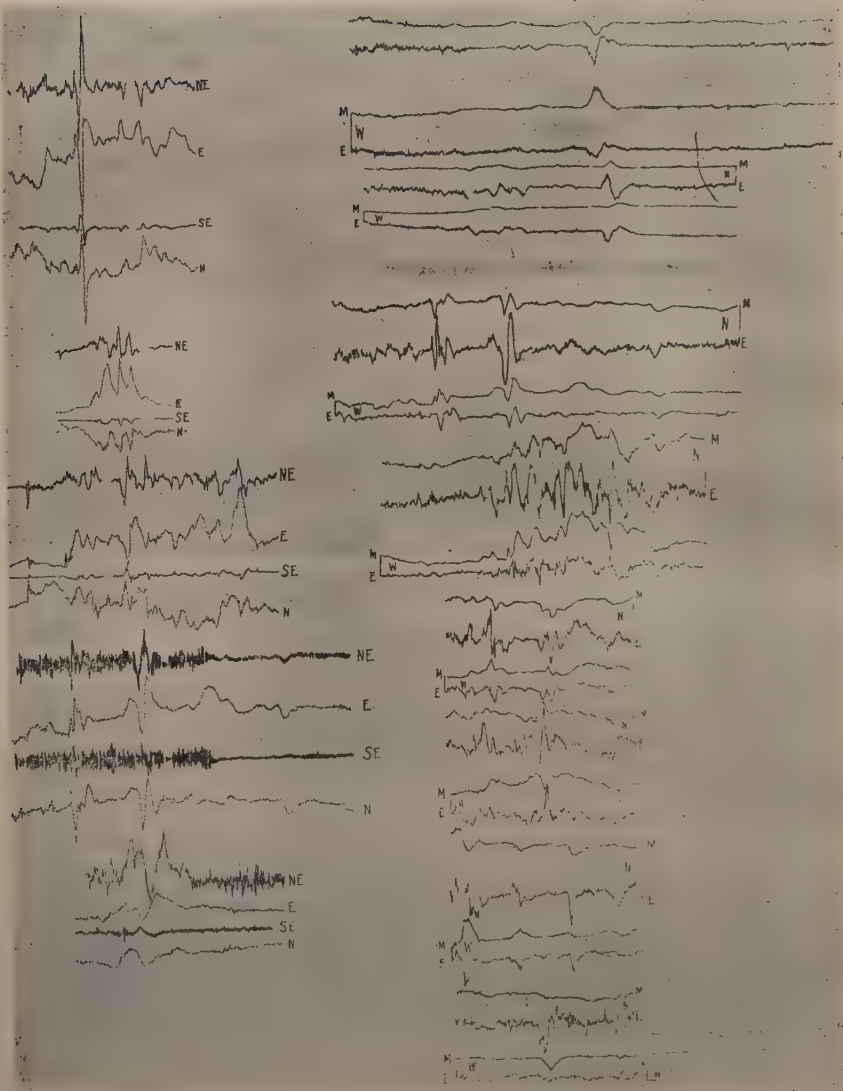




Polarstationen

Deutschland

Fig. 2.



England

Frankreich

Fig. 3.

positive elektrische Ladung und auf einen positiven magnetischen Pol durch die Bewegung der Erde in ihrer Bahn und die konstanten Kräfte in dem einfallenden Lichtbündel der Sonne.

Als Beweis des Obigen wurden nach der „Birkelandschen Norwegischen Expedition 1902 bis 1903“ die Kurven für Erdströme und magnetische Veränderungen in derselben Richtung gepaart. In Bildern sind alle benutzbaren Beobachtungspaare sowohl die günstigen als auch die ungünstigen und zweifelhaften aufgenommen.

Es wurde gefunden, daß der Widerstand der Erde für eine den Nordpol nahe gelegene Station sich um mehr als 1000 Proz. in einem halben Jahre verändere. In den Kurven für Deutschland werden die Veränderungen der Erdströme für eine Stadt und die magnetischen Veränderungen für eine ganz andere Stadt wiedergegeben. Für England sind die Erdströme für die nordöstlichen und nordwestlichen Richtungen bestimmt. Alle diese Kurven wurden von Birkeland zusammengestellt, um seine Theorie der magnetische Stürme zu beweisen, nicht etwa wie dies hier geschieht, um die Wirkung der Störung der Erdbewegung oder Lichtintensitätsveränderung der Sonne zu beweisen. Unter diesen Umständen erscheint die Übereinstimmung bemerkenswert, weil in den gewöhnlichen Theorien, in welchen die Erdströme als Ursache der magnetischen Veränderung angenommen werden oder umgekehrt, die Übereinstimmung zwischen den aufeinander senkrechten Elementen und nicht zwischen den parallelen Elementen erscheinen muß.

Ich danke Herrn Dr. Budde für seine Bemerkungen¹⁾ über meine in der Januarnummer der Philosophical Magazine erschienene Abhandlung. Sie wurde geschrieben ohne Kenntnis der Arbeit dieses Forschers.

Lodge zeigt, daß aus der dimensionalen Gleichung

$$[e^2/\varepsilon] = [m^2/\mu] \quad (4)$$

die Gleichung folgt: $[m] = [\mu v e], \quad (5)$

welche er als eine Beziehung zwischen der rotierenden elektrischen Ladung im Rowlandschen Versuch und der äquivalenten magnetischen Hülle interpretiert. Die ersten Teile meiner Abhandlung geben m eine spezifische physikalische Bedeutung und machen Gleichung (5) zu einer quantitativen Beziehung.

Aus der Gleichung (4) folgt auch die symmetrische Beziehung

$$[e] = [\varepsilon v m] \quad (6)$$

und in dem späteren Teile wird eine ganz gleiche Erklärung für die „unipolare Induktion“ nach der Drudeschen Anregung gegeben.

Wien, III. physik. Institut der Universität, am 5. August 1921.

¹⁾ ZS. f. Phys. 3, 287—288, 1920.

Über die Abweichungen von der Stokesschen Regel bei der Erregung der Joddampffluoreszenz.

Von **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1921.)

Gemäß der von Stokes aufgefundenen und nach ihm benannten Regel soll die Wellenlänge einer Fluoreszenzstrahlung stets größer sein als diejenige des die Fluoreszenz erregenden Lichtes. Einstein hat gezeigt, daß diese zunächst rein empirisch abgeleitete Gesetzmäßigkeit als eine notwendige Folgerung aus der Quantentheorie erscheint, indem beim Emissionsakt höchstens ein Quant von derselben Größe ausgesandt werden kann, wie es vorher bei der Absorption von dem betreffenden Resonator aufgenommen worden war¹⁾. Tatsächlich existieren zahlreiche Ausnahmen von der Stokesschen Regel in ihrer strengen Form. Wenngleich nämlich immer die Fluoreszenzstrahlung vorzüglich durch Licht kürzerer als der Eigenwellenlänge ausgelöst werden kann, oder mit anderen Worten der Schwerpunkt der Erregungsverteilung bei kleineren Wellenlängen liegt als derjenige der Fluoreszenzbande, so überschneiden sich diese beiden Spektralbereiche doch häufig und es kann dann durch Licht, dessen Wellenlänge jenseits der kurzwelligen Grenze der Emissionsbande liegt, die gesamte Fluoreszenzbande zur Emission gebracht werden. In solchen Fällen ist also teilweise die sekundäre Strahlung von höherer Frequenz als die primäre — es werden Quanten größerer Energie ausgesandt, als aufgenommen worden waren. Dieser Fehler in der Energiebilanz muß, worauf gleichfalls Einstein als erster hinwies, aus der inneren Wärmeenergie der leuchtenden Moleküle ausgeglichen werden — bei sehr tiefen Temperaturen sollten Abweichungen von der Stokesschen Regel nicht mehr vorkommen. Diese Hypothese hat auf Einsteins Veranlassung Kowalski geprüft, und zwar an alkoholischer Lösung von Rhodamin²⁾. Die Fluoreszenzbande dieser Lösung erstreckt sich bei Erregung mit der gelben Hg-Linie $577\mu\mu$ vom Rot bis ins Grün und ist bei Zimmertemperatur sicher bis $557\mu\mu$ zu verfolgen; bei -185° wird die Intensität im Rotorange größer, während sie im Grün abnimmt, so daß die Grenze nun etwa

¹⁾ Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905 und **20**, 199, 1906.

²⁾ Le Rad. **7**, 56, 1910.

bei $565\mu\mu$ zu liegen scheint. Das kann natürlich in dem erwähnten Sinne gedeutet werden, ist aber keineswegs überzeugend; dazu hätte zum mindesten gezeigt werden müssen, daß nicht auch bei ganz beliebiger kurzweilliger Erregung die Fluoreszenzbande bei Abkühlung der Lösung sich gerade ebenso ändert — wie es wirklich in anderem Zusammenhang Kowalski selbst späterhin für eine große Menge in Alkohol gelöster aromatischer Substanzen aufgefunden hat¹⁾.

Nun liegen ja überhaupt die Dinge bei diesen kontinuierlichen und unscharf begrenzten Fluoreszenzbanden flüssiger Lösungen sehr kompliziert, weit aussichtsreicher erscheint hier die Untersuchung des Joddampfes mit seinen aus scharfen Linien bestehenden Absorptions- und Resonanzspektren. Auch für diese gilt im wesentlichen das Stokessche Gesetz, aber wiederum mit nicht seltenen Abweichungen, indem in manchen Resonanzspektren eine Anzahl Glieder negativer Ordnung („antistokesscher Glieder“) auftreten. Es ist bereits früher gezeigt worden, daß, wenn Joddampf unter Konstanthaltung seiner Dichte von 20° auf 320° erhitzt wird, in seiner durch weißes Licht hervorgerufenen Fluoreszenzstrahlung eine deutliche spektrale Verschiebung nach dem Rot zu auftritt; parallel damit geht eine analoge Verschiebung ins Absorptionsspektrum, die noch begleitet ist von einer teilweise sehr beträchtlichen Veränderung in der Intensitätsverteilung der einzelnen Absorptionsbanden. Daraus ergibt sich, daß, während die integrale Fluoreszenzhelligkeit bei Erregung mit weißem Licht bei der Erhitzung nur eine geringe Schwächung erleidet, bei monochromatischer Erregung die Intensität des dabei auftretenden Resonanzspektrums eine ganz andere werden kann — eben weil die einzelne erregende Linie im heißen Dampf so viel mehr oder weniger absorbiert wird als im kalten²⁾. Um die Frage nach einer solchen Beeinflussung bei Erregung mit der grünen Hg-Linie 5461 \AA zu beantworten, wurde die früher beschriebene Versuchsanordnung verwandt, nur daß jetzt an Stelle der Kohlenbogenlampe eine Heraeus'sche Hg-Punktlanpe als Lichtquelle diente; diese Lampe gestattet es, im Gegensatz zu den sonst üblichen Hg-Bogenlampen, ein sehr scharf begrenztes, enges und dabei lichtstarkes Strahlenbündel zu erzeugen. Das Bild der weißglühenden Wolframanode wurde durch eine Lochblende abgeschirmt, und außerdem durch Einschalten eines Neodymfilters das Licht der beiden gelben Hg-Linien absorbiert, so daß also nur die grüne Linie als fluoreszenzerregend zur Wirkung kam. Unter diesen

1) Phys. ZS. **12**, 956, 1911.

2) ZS. f. Phys. **4**, 52 und **5**, 130, 1921.

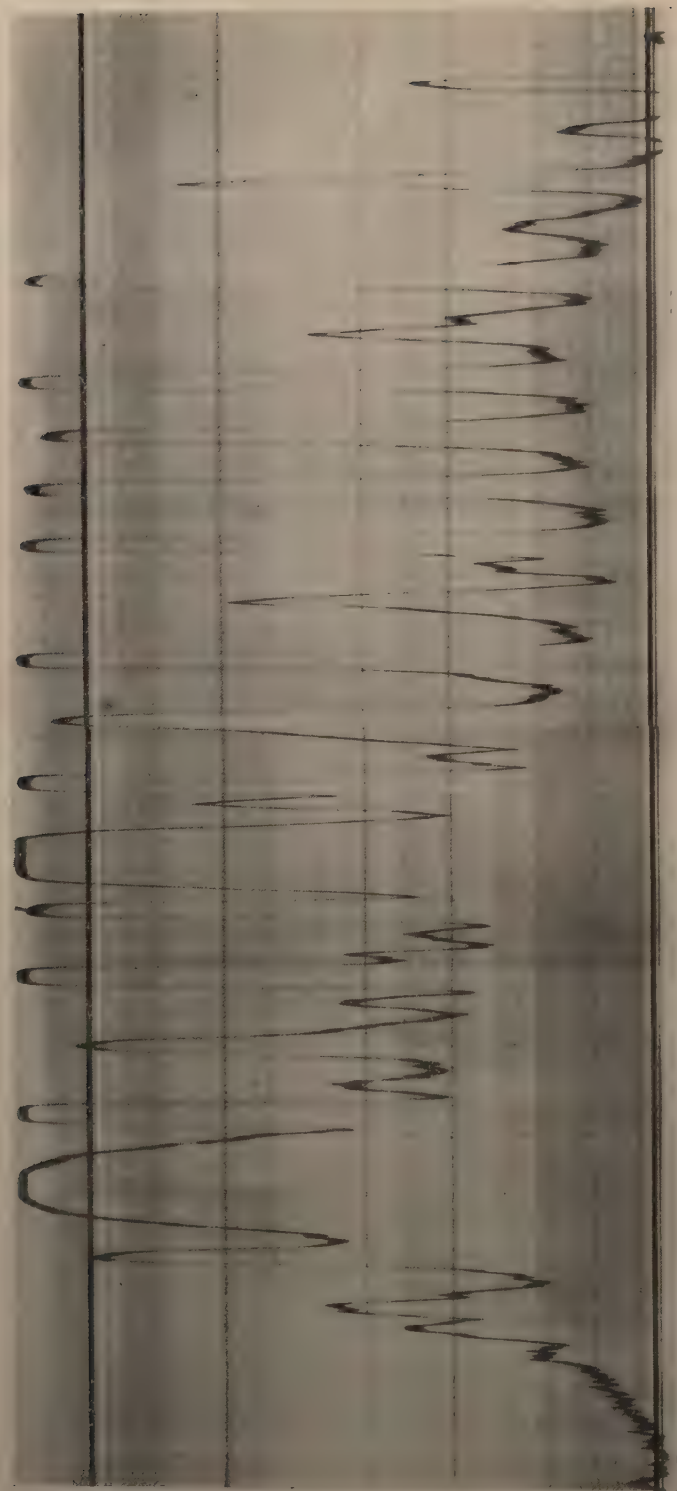
Umständen nimmt die Fluoreszenzhelligkeit bei Erwärmung des Dampfes von Zimmertemperatur auf 320° nicht merkbar ab, sicher nicht um mehr als wenige Prozent und ebensowenig ist ein Farbenumschlag zu erkennen. Wenn also eine Veränderung in der Absorption der grünen Hg-Linie existiert, kann sie wesentlich nur in einer Verschiebung der Verteilung auf die sieben von dieser Linie bedeckten Absorptionslinien des Joddampfes bestehen.

Nunmehr wurde die durch die grüne Hg-Linie ausgelöste Resonanzstrahlung spektral zerlegt. Dabei konnte nicht die neuerdings von Wood¹⁾ stets angewandte sehr lichtstarke Versuchsanordnung benutzt werden, bei welcher das Joddampfrohr in etwa 1 mm Abstand direkt neben der Hg-Lampe angebracht und das Ganze mit einem zylindrischen Reflektor umgeben wird. Offenbar befindet sich so der Dampf auf einer schwer zu definierenden Temperatur. Damit diese nach Belieben reguliert werden konnte, befand sich das Beobachtungsrohr — eine Kugel von 15 cm Durchmesser — in der Mitte eines 40 cm langen, an den Enden mit Glasplatten verschlossenen elektrischen Ofens. Ein schmaler Schlitz, dem Spektrometerspalt unmittelbar gegenüber, ließ das Fluoreszenzlicht austreten. Zur Erregung diente jetzt eine gewöhnliche große Heraeus'sche Quarzlampe, die durch einen Kondensor auf die Mitte des Kugelrohres abgebildet wurde. Das Neodymfilter wurde nur gelegentlich gebraucht, da ja die durch die gelben Hg-Linien ausgelösten Resonanzspektren sehr viel kleinere Intensität besitzen und daher nicht wesentlich stören. Aber auch die hier vor allem interessierenden Linien des durch die grüne Hg-Linie erregten Spektrums waren so lichtschwach, daß der Spalt des Hilger'schen Spektrometers ziemlich weit gestellt werden mußte; infolgedessen sind die um etwa 2 \AA voneinander abstehenden Dublett-komponenten, aus denen jede Resonanzlinie sich zusammensetzt, auf den Aufnahmen nicht mehr getrennt, noch viel weniger ist natürlich die von der Siebenzahl der Jodabsorptionslinien herrührende Feinstruktur zu erkennen. Ein Versuch, mit engem Spalt weiter zu kommen, führte selbst bei 48 stündiger Exposition zu keinem Resultat: die kräftigen Linien positiver Ordnung waren zwar nun aufgespalten, die „antistokesschen Glieder“ aber kaum mehr angedeutet. Ferner war es infolge der lebhaften diffusen Reflexion an den Ofenwänden nicht zu vermeiden, daß auch die Hg-Linien selbst stets auf den Platten mit erscheinen, und zwar nicht nur die bekannten Hauptlinien vielfach überexponiert, sondern daneben sehr deutlich zahlreiche Trabanten

¹⁾ Phys. ZS. **14**, 177, 1913.

und schwächere Linien. Um diese von den Resonanzlinien zu trennen, wurde auf den meisten Platten ein stark überexponiertes direktes Spektrum des Hg-Bogens mit aufgenommen. So konnten die in den Resonanzspektren auftretenden Hg-Linien nicht nur zur bequemen Wellenlängenbestimmung gebraucht werden, sondern gleichzeitig auch als ein Maß für die relative Intensität des zur Erregung bei jeder Aufnahme dienenden Lichtes. Denn wenn schon für korrespondierende Aufnahmen bei gleichen Belichtungszeiten auf möglichste Konstanz von Spannung und Stromstärke der Hg-Lampe geachtet wurde, ist damit doch noch keine Garantie für wirkliche Identität der Belichtungsintensitäten gegeben. Im allgemeinen wurde stets je ein Spektrum bei Zimmertemperatur vor und nach dem Spektrum bei 320° aufgenommen, um sicher zu sein, daß nicht dauernde Veränderungen im Joddampfrohr an den etwaigen Unterschieden in den Spektren schuld sind. Die Spektren wurden auf einem Komparator unter einem schwach vergrößernden Mikroskop ausgemessen, was eine Wellenlängenbestimmung auf etwa $+3 \text{ \AA}$ gestattete; dies war zur Identifizierung der Linien mit den von Wood sehr sorgfältig auf Bruchteile eines \AA ermittelten einzelnen Gliedern des Resonanzspektrums mehr als ausreichend.

Wood fand bei Verwendung einer vollbelasteten heißen Hg-Lampe und entsprechend großer Breite der erregenden grünen Linie, also unter analogen Bedingungen wie bei meinen Untersuchungen, zwei Linien oder Liniengruppen negativer Ordnung, die erste bei $540 \mu\mu$, die zweite bei $534 \mu\mu$. Der Kürze halber seien im folgenden die Linien eines Resonanzspektrums mit ihren Ordnungsnummern bezeichnet, wobei die erregende Linie durch die Zahl 0, die antistokeschen Glieder durch das negative Vorzeichen charakterisiert sein sollen. Bei der zunächst von mir gewählten achtzehnstündigen Expositionszeit erschien auf der Platte bei beiden Temperaturen sehr schwach — 1, — 2 dagegen nur, mit annähernd gleicher Intensität, bei 320°, während es bei 20° ganz zu fehlen schien. Sehr viel deutlicher wurde dieser Kontrast, als ich schließlich die Expositionen bis auf 48 Stunden ausdehnte, wobei dann allerdings nicht nur die Hg-Linien, sondern auch die kräftigsten Resonanzlinien positiver Ordnung überbelichtet wurden. Da die auf der Originalplatte sehr deutlich zu verfolgenden Einzelheiten vermutlich bei der Reproduktion teilweise verloren gehen dürften, wurden die Photogramme mit einem Kochschen registrierenden Photometer durchgemessen. Herr A. Goosmann in Hamburg hatte die Freundlichkeit, diese Arbeit für mich auszuführen. Die Kurven I und II sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben: I ist bei



-4 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

Hg 536.6 546.1

577.0 579.1
Fig. 1. ($+20^{\circ}$).

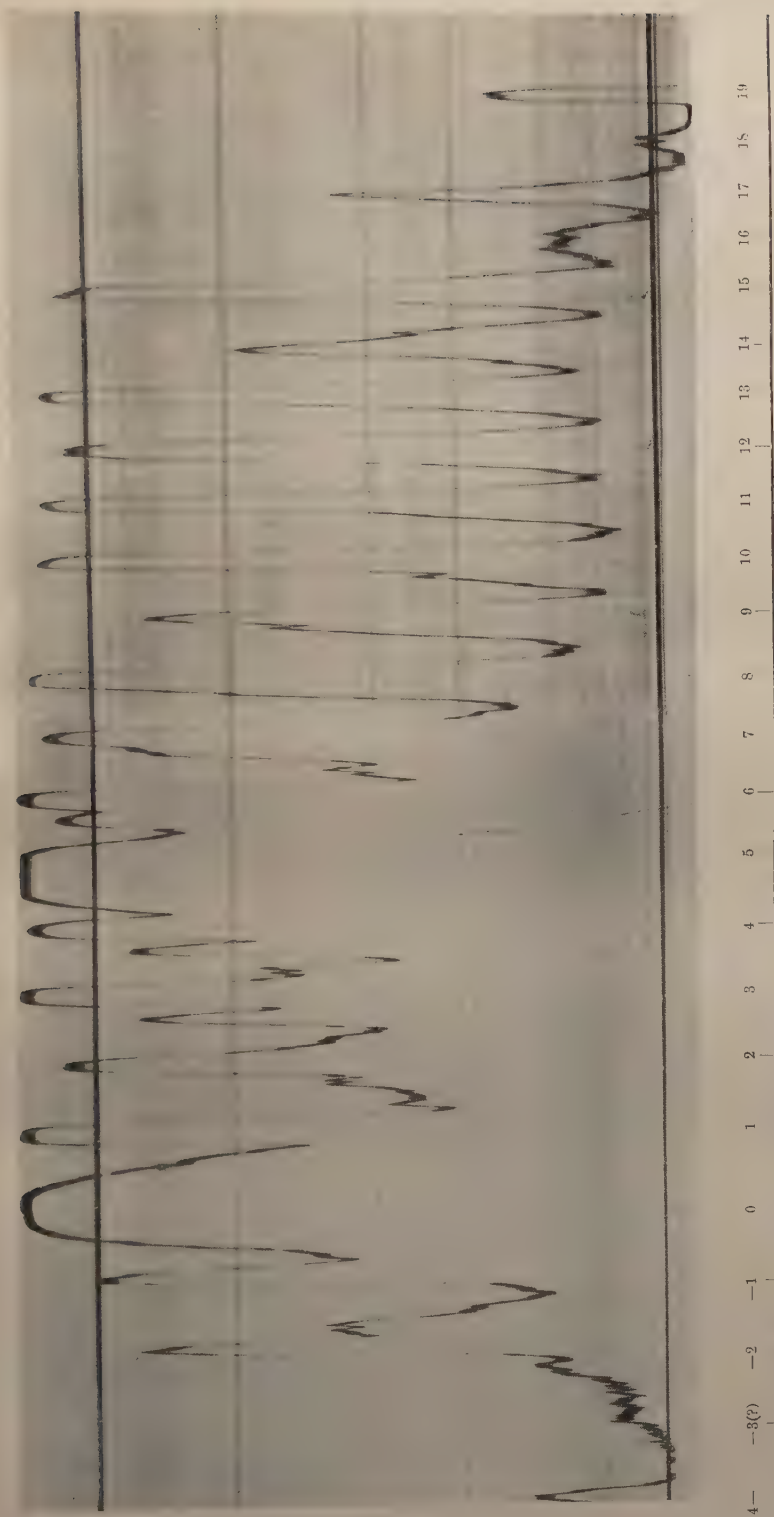


Fig. 2. ($\pm 320^\circ$).

536,6

546,1

577,0

579,1

Zimmertemperatur, II bei 320° aufgenommen. Die größte Empfindlichkeit des Photometers war auf die Linien mittlerer Schwärzung eingestellt, so daß die kräftigeren Linien alle als ungefähr gleich hohe Erhebungen hervortreten und z. B. die beiden Hg-Linien 577 und 579μ vollständig zusammenfließen, während sie auf der Platte durch einen helleren Zwischenraum deutlich getrennt sind.

Die Linie — 1 erscheint in Fig. 1 und 2 mit ganz gleicher Intensität, — 2 ist in Fig. 2 mehr als doppelt so hoch als in Fig. 1; weiter aber tritt in Fig. 2 im etwa doppelten Abstand, als er sonst zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern des Resonanzspektrums auf der Skala der Wellenlängen besteht, eine neue von Wood noch nicht beobachtete Linie bei 523μ hervor, die dementsprechend mit — 4 bezeichnet wird, und die sich bei Zimmertemperatur selbst nach längster Exposition nur ganz schwach andeutet. — 3 scheint ebenso wie ja auch manche Glieder positiver Ordnung auszufallen; möglicherweise ist eine geringe durch das Plattenkorn schon halbverdeckte Erhebung halbwegs zwischen — 2 und — 4 in der Kurve II als dieses fehlende Glied — 3 anzusprechen. Auch auf der Originalplatte ist an der betreffenden Stelle eine sehr schwache Linie, die sicher nicht dem Hg-Spektrum angehört, zu erkennen. Dagegen rühren die beiden Linien rechts und links von — 2 vom diffus zerstreuten Licht des Hg-Bogens her. Dabei zeigt es sich sehr deutlich, daß insbesondere die etwas kräftigere Hg-Linie $536,6\mu$ (rechts von — 2) auf beiden Kurven genau die gleiche Höhe besitzt — im einen Fall merklich höher, im anderen nur etwa halb so hoch als — 2 —; also ist wirklich die über die Gesamtzeit der Exposition integrierte Energie des erregenden Lichtes dieselbe gewesen; und ferner sind sicher nicht die Intensitätsunterschiede der beiden Aufnahmen in diesem Teil des Spektrums durch irgendwelche Zufälligkeiten: Schleierbildung oder dergleichen vorgetäuscht. Das letztere ist natürlich auch dadurch ausgeschlossen, daß eine ganze Reihe von unter gleichen Bedingungen hergestellten Platten stets zu dem nämlichen Resultat führten.

Es ist demnach festgestellt, daß wirklich die Abweichungen von der Stokesschen Regel mit steigender Temperatur stark anwachsen, oder umgekehrt, daß die Moleküle die zur Emission antistokesscher Linien nötige Extraenergie aus der in den Kernschwingungen aufgestapelten Wärmeenergie entnehmen. Es kann jedoch aus diesen Versuchen nicht gefolgert werden, daß ein durch wirklich monochromatische Strahlung ausgelöstes Resonanzspektrum sich bei Temperaturerhöhung weiter nach dem Violett hin ausdehnt. Die von W. Lenz entwickelte Bandentheorie schließt eine solche Annahme vollkommen

aus¹⁾); aber auch ohne auf die spezialisierten Voraussetzungen von Lenz näher einzugehen, muß jede Überlegung, die überhaupt mit der Bohrschen Theorie rechnet, in derselben Weise zum gleichen Schluß führen. Nimmt man ganz allgemein nur an, daß Strahlung einer bestimmten Frequenz bloß von Molekülen in einem ganz bestimmten, gleichviel durch welche Parameter definierten Anfangszustand absorbiert werden kann, wodurch sie in einen bestimmten Endzustand überführt werden, so sieht man nicht ein, wie der weitere Verlauf, nämlich die Rückkehr in den unerregten Zustand von der Temperatur beeinflusst werden sollte, wenn nicht etwa zwischen dem Moment der Absorption und der Emission Zusammenstöße mit anderen Molekülen erfolgen. Solche Kollisionen aber führen entweder zur Vernichtung der Lichtemission überhaupt oder zur Überführung des Resonanzspektrums in das vollständige Bandenspektrum und kommen somit für uns nicht in Betracht. Der Einfluß der Temperatur kann also, wie Lenz betont, nur darin bestehen, daß die Zahl der auf die betreffende Absorptionsfrequenz abgestimmten Moleküle sich vermehrt oder vermindert; und zwar werden mit wachsender Temperatur die Mengen derjenigen Moleküle zunehmen, deren Resonanzspektren eine größere Zahl antistokesscher Glieder aufweist. Derartige Moleküle müssen aber auch durch Licht von einer anderen Frequenz in den erregten Zustand versetzt werden, als es bei den vorzüglich bei Zimmertemperatur vorhandenen der Fall war. In dieser Richtung muß die Deutung der oben beschriebenen Resultate gesucht werden. Es ist bereits erwähnt worden, daß die relativ breite grüne Linie einer heißen Hg-Lampe sieben Absorptionslinien des Joddampf-Absorptionsspektrums überdeckt. Diese einzelnen Absorptionslinien müssen Molekülen von verschiedenen Anfangszuständen entsprechen, und von diesen Anfangszuständen müssen einige bei tiefer, andere bei hoher Temperatur häufiger sein. Bei Erhitzung des Dampfes ändert sich also die relative Intensitätsverteilung in diesen einzelnen Absorptionslinien, und daher auch die relative Intensität der gesamten jeder dieser Linien zugehörigen Resonanzspektren. Nur fallen diese sieben tatsächlich ganz unabhängigen Resonanzspektren so dicht zusammen, daß sie bei dem hier verwandten spektralen Auflösungsvermögen wie ein einziges Spektrum wirken; und da, wie Wood gezeigt hat, die Helligkeit der aufeinanderfolgenden Glieder eines wirklich monochromatisch erregten Resonanzspektrums ganz unregelmäßig ist, ja einzelne Glieder sogar vollkommen ausfallen können, so muß in dem aus sieben

¹⁾ Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

sich überlagernden Resonanzspektren gebildeten Spektrum, je nachdem das eine oder das andere Resonanzspektrum mit veränderter Temperatur stärker hervortritt, eine scheinbare relative Intensitätsänderung der einzelnen Linien folgen. Denn daß in verschiedenen Resonanzspektren die Intensitätsverteilung eine andere ist, daß insbesondere es nicht immer die gleichen Ordnungsnummern sind, die ausfallen, ist ebenfalls sichergestellt, ohne daß man für dieses Phänomen irgend eine Erklärung hätte.

Eine direkte Verifizierung der vorstehenden Überlegungen ist noch nicht möglich; immerhin wird ihre Richtigkeit durch eine weitere Diskussion der beiden Photometerkurven sehr wahrscheinlich gemacht. Wood¹⁾ hat bei seinen letzten Versuchen eine Hg-Lampe benutzt, die bei relativ sehr niedriger Temperatur brannte und deren Emissionslinien daher eine große Schärfe aufwiesen; insbesondere war die grüne Linie so schmal, daß sie nur mehr eine einzige Jodabsorptionslinie überdeckte. Bei Erregung mit dieser Lampe erhielt er eine Serie von Dubletts, während früher bei Verwendung der heißen Lampe in einem stark auflösenden Gitterspektrographen jedes Glied des Resonanzspektrums sich in eine ganze Reihe von Einzellinien aufgespalten hatte; allerdings waren auch dort schon die erwähnten Dubletts am stärksten hervorgetreten. In dieser Dublettserie nun fehlen eine Anzahl von Ordnungsnummern, nämlich 2, 7, 9, 14; bei Erregung mit der heißen Lampe, also auch auf meinen Spektrogrammen, sind sie vorhanden, allerdings weniger hell als die übrigen. Vergleicht man aber die Kurven I und II, so findet man, daß gerade diese Glieder in II kräftiger sind als die in I; am deutlichsten sieht man das an 9 und 14. Umgekehrt sind die anderen auch in der Dublettserie vorkommenden Glieder auf I (d. h. bei Zimmertemperatur) intensiver. Es darf nicht vergessen werden, daß in den Photometerkurven für die stärksten Linien die Ordinaten der Intensität nicht mehr proportional sind, sowie daß schon auf der Originalplatte die intensiveren Linien durchweg überexponiert sind; von Nr. 8 an läßt sich der Unterschied auch in den Kurven wahrnehmen und tritt dann von 16 ab immer klarer hervor; 20 ist nur auf Kurve I, nicht aber auf II eben noch angedeutet. Auf der Originalplatte lassen sich in den Aufnahmen bei Zimmertemperatur auch noch 22 und 23 erkennen, die bei 320° ganz unter die Schwelle der Wahrnehmbarkeit gesunken sind. Der sehr schnelle Abfall der Intensität an diesem Ende des Spektrums ist wohl der Empfindlichkeitsverteilung der benutzten rot-

¹⁾ Phil. Mag. (6) **35**, 252, 1918.

empfindlichen Agfaplatten zuzuschreiben. Denn Wood erhielt bei Verwendung besonders sensibilisierter Platten noch fünf weitere Glieder von ziemlicher Intensität. Aus dem allen scheint mir zu folgen, daß die Woodsche Dublettserie bei steigender Temperatur an Helligkeit verliert, während gleichzeitig die Intensität einer oder mehrerer anderer Serien, zu denen auch Glieder -2 und -4 gehören, zunimmt. Oder: die Zahl derjenigen Moleküle, deren Absorptionslinie mit der schwachen grünen Hg-Linie übereinstimmt, ist am größten bei tieferen Temperaturen, ihr Resonanzspektrum enthält vermutlich kein antistokessches Glied, allenfalls das eine Glied -1 , das aber auch von Wood nicht in dieser Serie aufgeführt wird. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Zahl der so disponierten Moleküle ab, dafür sind dann mehr Moleküle vorhanden, deren Zustand durch andere der sieben Absorptionsfrequenzen charakterisiert wird.

Was die Erregung von Resonanzspektren durch die gelben Hg-Linien betrifft, so liegen die sämtlichen Glieder des einen dieser Spektren so dicht an den sehr viel stärkeren Linien der durch die grüne Linie hervorgerufenen Serie, daß sie auf dem Photogramm nicht zu unterscheiden sind, wie ja auch die Hg-Linie $579,1\mu$ sehr nahe mit einem, nämlich dem fünften Glied jener Serie, zusammenfällt. Dagegen sind von dem Resonanzspektrum, das von der Hg-Linie $577,0$ ausgeht, eine ganze Anzahl Glieder positiver wie negativer Ordnung auf den Photometerkurven deutlich zu unterscheiden; und zwar sind sie sämtlich auf Kurve II intensiver als auf I. Die Linie $577,0$ wird somit vermutlich im ganzen bei 320° stärker absorbiert als bei 20° , und wirkt dementsprechend stärker erregend. Doch reichen die bisherigen Messungen nicht aus, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob wirklich alle drei antistokesschen und die positiven Glieder bei der Erhitzung des Dampfes genau im selben Verhältnis verstärkt werden.

Schließlich sei noch auf einen etwas ferner liegenden Umstand hingewiesen. Es ist auffallend, wie sehr in den Resonanzspektren des (unreinen) Natriumdampfes im Vergleich mit denen des Jods die Glieder negativer Ordnung überwiegen; es treten oft sechs und mehr antistokessche Linien auf, ja, bei Erregung mit der Mg-Linie $518,4$ werden neben nur drei Gliedern positiver neun Glieder negativer Ordnung beobachtet. Nachdem es sich jetzt gezeigt hat, daß auch in einem Jodresonanzspektrum bei Erwärmung auf 320° an Stelle von vorher nur zwei antistokesschen Linien deren vier auftreten, ist zu vermuten, daß die sehr viel stärkeren Abweichungen von der Stokes-schen Regel in der Natriumdampffluoreszenz zum mindesten teilweise

durch die relativ hohe Temperatur (über 500°) verursacht werden, bei der die betreffenden Resonanzspektren aufgenommen wurden.

Zusammenfassung: In dem durch die grüne Hg-Linie ausgelösten Resonanzspektrum des Joddampfes wächst bei Erwärmung des Dampfes von Zimmertemperatur auf 320° die Intensität der antistokesschen Glieder auf ein Vielfaches; gleichzeitig werden auch von den Gliedern positiver Ordnungsnummer einige kräftiger, während die meisten an Helligkeit einbüßen. Wahrscheinlich gehören diese sich entgegengesetzt verhaltenden Resonanzlinien Serien an, die von verschiedenen der sieben durch die Hg-Linie überdeckten Jodabsorptionslinien ihren Ausgang nehmen.

Ein Teil der bei diesen Untersuchungen verwandten Apparate war aus Mitteln beschafft, die ich der Jagorstiftung verdanke.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1921.

Berichtigung

zur Mitteilung: B. Gudden und R. Pohl, Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit, diese Zeitschrift 7, Heft 1, 1921.

Auf Seite 71, Zeile 21, muß es beim Hinweis auf Fig. 7 heißen: „bei konstanter Lichtenergiedichte“ statt „pro Calorie Lichtenergie“.

Zur Thermodynamik der Kristallgitter.

Von **M. Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 20. August 1921.)

Einleitung. Die Thermodynamik des festen Zustandes ist auf der Grundlage der statistischen Mechanik und der Quantentheorie von mehreren Forschern bearbeitet worden; ich nenne in erster Linie Mie¹⁾, Grüneisen²⁾, Debye³⁾ u. a.⁴⁾. Das Ziel dieser Arbeiten war vor allem, praktisch brauchbare Formeln für die beobachteten Gesetze aufzustellen. Dazu erwies es sich als notwendig, gleich von vornherein die exakten Ansätze durch plausible Annahmen zu vereinfachen, damit die Rechnung durchführbar würde.

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, ohne vereinfachende Annahmen beim Ansatz die Theorie streng durchzuführen. „Streng“ bedeutet dabei nicht: mit vollständiger Genauigkeit, vielmehr: mit konsequent durchgeführter Annäherung. Das Ziel ist, bei gegebenen Kräften zwischen den Bausteinen des Kristallgitters, den Atomen bzw. Kernen und Elektronen, alle beobachtbaren Konstanten des Körpers durch explizite Formeln darzustellen, in die nur die Parameter der Atomkräfte eingehen. Eine solche Theorie ohne Berücksichtigung der thermischen Vorgänge ist bereits in meiner Dynamik der Kristallgitter⁵⁾ skizziert und in einigen daran anschließenden Arbeiten⁶⁾ ausgebaut worden. Wie dort z. B. die elastischen oder piezoelektrischen Konstanten auf die Atomkräfte zurückgeführt wurden,

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. **11**, 657, 1903.

²⁾ E. Grüneisen, ebenda **26**, 393, 1908; **39**, 257, 1912; **55**, 371, 1918; **58**, 753, 1919. Referat auf dem 2. Solvay-Kongreß in Brüssel 1913.

³⁾ P. Debye, Vortrag auf dem Wolfskehl-Kongreß, Göttingen 1913. (B. G. Teubner, Leipzig 1913).

⁴⁾ Ferner sind zu erwähnen: S. Ratnowsky, Ann. d. Phys. **38**, 637, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 75, 1913. L. S. Ornstein, Proc. Amst. Akad. 1912, p. 983. R. Ortway, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 773, 1913. M. J. M. v. Everdingen, Proefschrift, Utrecht 1914. H. A. Lorentz, Versl. Kon. Akad. **24**, 671, 1915. Ornstein und Zernike, I, II, III, ebenda **24**, 1561, 1689, 1916; **25**, 396, 1916. J. Tresling, Proefschrift, Leiden 1919. Max B. Weinstein, I, II, III, Ann. d. Phys. **51**, 465, 1916; **52**, 203, 506, 1917. K. Försterling, ebenda **47**, 1127, 1915; **61**, 549, 1920; ZS. f. Phys. **3**, 9, 1920.

⁵⁾ M. Born, Dynamik der Kristallgitter (B. G. Teubner, Leipzig 1915). Ich werde dieses Buch im folgenden Born, D. K. zitieren.

⁶⁾ M. Born und A. Landé, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 1048; Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 202, 210, 1918; M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 224, 230, 1918; **13**, 533, 679, 1919; Phys. ZS. **19**, 539, 1918; Ann. d. Phys. **61**, 87, 1919; M. Born und E. Bormann, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 733, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920.

so handelt es sich hier darum, das entsprechende für die thermischen Größen zu erreichen.

Die Methode ist derjenigen ähnlich, die Debye verwandt hat. Doch war es notwendig, eine Lücke des Gedankenganges auszufüllen, die mit der Anwendung der Quantentheorie zusammenhängt. Debye behandelt nämlich die Wärmebewegung als Schwingungen eines gewöhnlichen Oszillatorensystems, während er zugleich die Proportionalität von Kräften und Verschiebungen, das sogenannte Hookesche Gesetz, fallen läßt. Es können Zweifel entstehen, wie weit das erlaubt ist. Die Frage wird durch einen Satz der Quantentheorie beantwortet, den E. Brody und ich kürzlich abgeleitet haben¹⁾. Dabei ergibt sich, daß die thermischen Parameter verschiedene Größenordnung haben bezüglich des Grades, in dem die Abweichungen der Atomkräfte vom Hookeschen Gesetz in sie eingehen. Nullter Ordnung ist der Energieinhalt eines „idealen“ Kristalls, dessen Berechnung den Gegenstand der elementaren Theorie der spezifischen Wärme bildet. Erster Ordnung sind die Parameter der thermischen Ausdehnung, der Pyroelektrizität und der damit zusammenhängenden Erscheinungen. Zweiter Ordnung sind die Funktionen, welche die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Konstanten bestimmen. Bei Berücksichtigung jeder folgenden Größenordnung treten zu den vorher berechneten Parametern im allgemeinen Korrekturen hinzu. Die Glieder nullter und erster Ordnung lassen sich mit der gewöhnlichen Quantentheorie von Oszillatorensystemen berechnen; für die höheren Näherungen braucht man die feineren Quantengesetze, die E. Brody und ich in der zitierten Arbeit abgeleitet haben. Im folgenden beschränken wir uns, wie Debye, auf die mit dem gewöhnlichen Quantenansatz erreichbaren Resultate, also auf die Größen nullter und erster Ordnung. Einen Vorstoß in der Richtung der Größen zweiter Ordnung haben E. Brody und ich²⁾ a. a. O. gemacht, indem wir die Korrekturen berechneten, die zum Energieinhalt hinzutreten. Die vollständige Bearbeitung der Größen zweiter Ordnung scheint formal recht verwickelt und muß vorläufig unterbleiben.

§ 1. Bezeichnungen³⁾. Die primitiven Translationen des Gitters seien durch die drei Vektoren⁴⁾

$$a_1, \quad a_2, \quad a_3$$

¹⁾ M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. 6, 140, 1921.

²⁾ Dieselben, ebenda 6, 132, 1921.

³⁾ Die Bezeichnungen sind ähnlich, wie in meinem Buche D. K., aber systematisch vereinfacht.

⁴⁾ Vgl. Born, D. K., § 1.

gegeben. Wir setzen die Determinante

$$\begin{vmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{vmatrix} = \delta^3 = \mathcal{A}; \quad (1)$$

sie bedeutet geometrisch den Rauminhalt der von den Vektoren a_1, a_2, a_3 aufgespannten parallelepipedischen „Zelle“.

In der Zelle mögen sich s Partikel befinden, deren Lagen durch die vom Nullpunkte O ausgehenden Vektoren $r_1, r_2, \dots, r_k, \dots, r_s$ bestimmt sind; die Konfiguration dieser s Punkte heiße die Basis und k der Basisindex. Jeder Gitterpunkt ist der Endpunkt eines von O ausgehenden Vektors

$$r_k^l = r_k + l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3, \quad (2)$$

wo l_1, l_2, l_3 drei ganze Zahlen sind, die die Zelle kennzeichnen, in der der Gitterpunkt liegt; l , als Abkürzung für l_1, l_2, l_3 , heiße der Zellenindex. Wir setzen

$$r_{kk'}^l = r_k - r_{k'} + l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3; \quad (3)$$

dann kann man den von irgend einem Gitterpunkt r_k^l zu irgend einem anderen $r_{k'}^{l'}$ gezogenen Vektor in der Form $r_{kk'}^{l-l'}$ schreiben. Ferner gilt die Relation

$$r_{kk'}^{-l} = -r_{kk'}^l. \quad (4)$$

Die Komponenten des Vektors r_k^l seien x_k^l, y_k^l, z_k^l , und entsprechend werden die von $r_{kk'}^l$ bezeichnet. Die Massen der Partikel der Basis seien

$$m_1, \quad m_2, \quad \dots, m_s,$$

die Gesamtmasse der Basis

$$m = \sum_k m_k. \quad (5)$$

Die elektrischen Ladungen der Partikel der Basis seien

$$e_1, \quad e_2, \quad \dots, e_s,$$

und wegen der Neutralität gilt

$$\sum_k e_k = 0. \quad (6)$$

Summationen über den Zellenindex bezeichnen wir mit

$$\sum_l,$$

wobei l_1, l_2, l_3 im allgemeinen alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen. Es kommt aber vor, daß eine solche Summe sinngemäß nur über die N Zellen des endlichen Gitters zu erstrecken ist.

Wir werden ferner Summen, deren Glieder auseinander durch zyklische Vertauschung der rechtwinkligen Koordinaten hervorgehen,

in der Weise schreiben, daß wir die Koordinaten x, y, z selbst als Summationsindizes benutzen. Sind z. B. $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ zwei Vektoren, so schreiben wir für das skalare Produkt

$$\mathfrak{A} \mathfrak{B} = \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_x + \mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_y + \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_z$$

auch kurz

$$\sum_x \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_x$$

§ 2. Entwicklung der potentiellen Energie. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß zwischen den Partikeln konservative Zentralkräfte wirken¹⁾. Die potentielle Energie zwischen zwei Partikeln (k) und (k') sei $\varphi_{kk'}(r)$, wo r die Entfernung ist.

Wir betrachten eine Störung des Gleichgewichts, bei der jede Partikel eine kleine Verrückung u_k^l erfährt. Der Abstand wird dann

$$r = |r_{kk'}^{l-l'} + u_k^l - u_{k'}^{l'}|. \quad (7)$$

Nun entwickeln wir $\varphi_{kk'}(r)$ in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes nach Potenzen der Verrückungsunterschiede

$$u_{kk'}^{ll'} = u_k^l - u_{k'}^{l'}; \quad (8)$$

dann wird

$$\begin{aligned} \varphi_{kk'}(r) &= \varphi_{kk'}^{l-l'} + \sum_x (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x u_{kk'}^{ll'x} + \frac{1}{2} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kk'}^{ll'x} u_{kk'}^{ll'y} \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'}^{ll'x} u_{kk'}^{ll'y} u_{kk'}^{ll'z} + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei ist gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{kk'}^l &= (\varphi_{kk'})_{r_{kk'}^l}, \\ (\varphi_{kk'}^l)_x &= \left(\frac{\partial \varphi_{kk'}}{\partial x} \right)_{r_{kk'}^l} = x_{kk'}^l P_{kk'}^l, \\ (\varphi_{kk'}^l)_{xy} &= \left(\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} \right)_{r_{kk'}^l} = \delta_{xy} P_{kk'}^l + x_{kk'}^l y_{kk'}^l Q_{kk'}^l, \\ (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} &= \left(\frac{\partial^3 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y \partial z} \right)_{r_{kk'}^l} = (x_{kk'}^l \delta_{yz} + y_{kk'}^l \delta_{zx} + z_{kk'}^l \delta_{xy}) Q_{kk'}^l \\ &\quad + x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l R_{kk'}^l, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

wo

$$\delta_{xy} = \begin{cases} 1 & \text{für } x = y \\ 0 & \text{„ } x \neq y \end{cases} \quad (11)$$

¹⁾ Vgl. Born, D. K., § 2, 3. Nach dem Vorbilde der hier für Zentralkräfte entwickelten Theorie wird man, sobald die Sachlage es fordert, die Rechnung auch unter allgemeineren Annahmen durchführen können.

und

$$\left. \begin{aligned} P_{kk'}^l &= \left(\frac{1}{r} \frac{d\varphi_{kk'}}{dr} \right)_{r_{kk'}^l}, \\ Q_{kk'}^l &= \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d\varphi_{kk'}}{dr} \right) \right]_{r_{kk'}^l}, \\ R_{kk'}^l &= \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d\varphi_{kk'}}{dr} \right) \right] \right\}_{r_{kk'}^l}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Diese Größen sind die dynamischen Konstanten des Gitters.

Die gesamte potentielle Energie des Gitters Φ erhält man aus (9) durch Summation über alle Paare von Gitterpunkten; wir schreiben

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots, \quad (13)$$

wo das Glied Φ_n vom n ten Grade in den Verrückungen ist.

Das konstante Glied der Reihe ist

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{l'l'} \varphi_{kk'}^{l-l'}. \quad (14)$$

Vernachlässigt man die besonderen Verhältnisse an der Oberfläche (Oberflächenenergie), so kann man eine Energiedichte U_0 definieren:

$$U_0 = \frac{1}{N\Delta} \Phi_0 = \frac{1}{2\Delta} \sum_{kk'} \sum_l \varphi_{kk'}^l. \quad (15)$$

Die Glieder ersten Grades sind:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{l'l'} \sum_x (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x u_{kk'x}^{l'l'}. \quad (16)$$

Setzt man hier $u_{kk'x}^{l'l'} = u_k^l - u_{k'}^{l'}$ ein und beachtet, daß bei einer Vertauschung von (kl) mit $(k'l')$ die Größe $(\varphi_{kk'}^{l-l'})_x$ ihr Vorzeichen umkehrt, so kann man schreiben:

$$\Phi_1 = \sum_k \sum_l \sum_x \left\{ \sum_{k'} \sum_{l'} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x \right\} u_{kx}^l. \quad (17)$$

Da das Gitter im ungestörten Zustande im Gleichgewicht sein soll, muß Φ_1 identisch verschwinden. Es gelten daher die Relationen

$$\sum_k \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_x = \sum_k \sum_l P_{kk'}^l u_{kx}^l = 0; \quad (18)$$

dabei ist wieder die Besonderheit der Oberflächenschicht (Abhängigkeit des Koeffizienten von l') vernachlässigt.

Bei der Ableitung dieser Bedingung ist vorausgesetzt, daß die Verrückungen u_k^l mit wachsendem Abstände so rasch abnehmen, daß die Summe Φ_1 konvergiert. Das ist nicht der Fall bei homogenen Verzerrungen¹⁾, bei denen die Verrückungen proportional mit dem Abstände zunehmen; dann existiert aber jedenfalls eine Energie-

¹⁾ Vgl. Born, D. K., § 4.

dichte U , und das Verschwinden der linearen Glieder U_1 liefert neue, unabhängige Gleichgewichtsbedingungen.

Eine homogene Verzerrung wird dargestellt durch

$$u_{kx}^l = u_{kx} + \sum_y u_{xy} y_k^l. \quad (19)$$

Setzt man das in (16) ein, so wird mit Rücksicht auf (18)

$$\Phi_1 = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x y_{kk'}^{l-l'} u_{xy}; \quad (20)$$

daher existiert eine Energiedichte

$$U_1 = \frac{1}{N\Delta} \Phi_1 = \sum_{xy} [xy] u_{xy}, \quad (21)$$

wo die Koeffizienten folgendermaßen definiert sind:

$$[xy] = \frac{1}{2\Delta} \sum_{kk'} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_x y_{kk'}^l = \frac{1}{2\Delta} \sum_{kk'} \sum_l P_{kk'}^l x_{kk'}^l y_{kk'}^l. \quad (22)$$

Im Gleichgewicht müssen diese verschwinden:

$$[xy] = 0; \quad (23)$$

diese sechs Gleichungen drücken aus, daß der Kristall im natürlichen Zustande spannungsfrei ist.

Die quadratischen Glieder Φ_2 der potentiellen Energie müssen eine positiv definite quadratische Form darstellen, damit das Gleichgewicht stabil ist. Wir untersuchen ihr Verhalten bei homogener Verzerrung. Setzen wir in

$$\Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} \quad (24)$$

die Ausdrücke

$$u_{kk'x}^{ll'} = u_{kx} - u_{k'x} + \sum_x u_{xx} \bar{x}_{kk'}^{l-l'}$$

ein, so wird:

$$\begin{aligned} \Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} & \left\{ \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} (u_{kx} - u_{k'x}) (u_{ky} - u_{k'y}) \right. \\ & + 2 \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \bar{x}_{kk'}^{l-l'} (u_{kx} - u_{k'x}) u_{y\bar{x}} \\ & \left. + \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \bar{x}_{kk'}^{l-l'} \bar{y}_{kk'}^{l-l'} u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}} \right\}. \end{aligned}$$

Man erkennt die Existenz der Energiedichte

$$\begin{aligned} U_2 = \frac{1}{N\Delta} \Phi_2 = \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{xy} [kk']_{xy} & (u_{kx} - u_{k'x}) (u_{ky} - u_{k'y}) \\ & + \sum_k \sum_{xyz} \left[\begin{matrix} k \\ xyz \end{matrix} \right] u_{kx} u_{yz} + \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}}; \end{aligned} \quad (25)$$

dabei haben die Koeffizienten unter Berücksichtigung von (18), (22) und (23) folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] &= \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy} = \frac{1}{\mathcal{A}} \left\{ \delta_{xy} \sum_l P_{kk'}^l + \sum_l Q_{kk'}^l x_{kk'}^l y_{kk'}^l \right\}, \\ \left[\begin{smallmatrix} k \\ x y z \end{smallmatrix} \right] &= \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{k'} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy} \varepsilon_{kk'}^l = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{k'} \sum_l Q_{kk'}^l x_{kk'}^l y_{kk'}^l z_{kk'}^l, \\ [x y \bar{x} \bar{y}] &= \frac{1}{2\mathcal{A}} \sum_{kk'} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy} \bar{x}_{kk'}^l \bar{y}_{kk'}^l \\ &= \frac{1}{2\mathcal{A}} \sum_{kk'} \sum_l Q_{kk'}^l x_{kk'}^l y_{kk'}^l \bar{x}_{kk'}^l \bar{y}_{kk'}^l. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Offenbar ist $\left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right]$ nur für $k \neq k'$ definiert; man kann mit Vorteil den Koeffizienten $\left[\begin{smallmatrix} k k \\ x y \end{smallmatrix} \right]$ durch die Forderung einführen, daß

$$\sum_{k'} \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] = 0 \quad (27)$$

sein soll. Ferner gilt, wie leicht zu sehen,

$$\sum_k \left[\begin{smallmatrix} k \\ x y z \end{smallmatrix} \right] = 0. \quad (28)$$

Alle Koeffizienten bleiben bei Vertauschungen der x, y, z ungeändert, $\left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right]$ auch bei Vertauschung von k und k' .

Daraus folgt, daß U_2 nur von den sechs Verbindungen

$$\left. \begin{aligned} x_x &= u_{xx}, & y_z &= u_{yz} + u_{zy}, \\ y_y &= u_{yy}, & z_x &= u_{zx} + u_{xz}, \\ z_z &= u_{zz}, & x_y &= u_{xy} + u_{yx} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

abhängt, den sogenannten Verzerrungskomponenten¹⁾. Aus (27) folgt, daß man das erste Glied von U_2 auch so schreiben kann:

$$\frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] (u_{kx} - u_{k'x})(u_{ky} - u_{k'y}) = -\frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] u_{kx} u_{k'y}. \quad (30)$$

Wir gelangen nun zu den Gliedern dritten Grades Φ_3 ; diese werden für die ungeordnete, thermische Bewegung von Bedeutung sein, wir wollen aber annehmen, daß die mechanisch erzeugbaren, geordneten Deformationen, insbesondere die homogenen Verzerrungen, so klein sind, daß die Glieder dritter Ordnung in der Energiedichte für sie vernachlässigt werden können. Tatsächlich sind, wie eine Übersichtsrechnung zeigt, die Amplituden der thermischen Schwingungen wesentlich größer als die durch mechanische oder elektrische Kräfte erzeugbaren relativen Verrückungen.

¹⁾ Vgl. etwa W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (B. G. Teubner, Leipzig 1910), III. Kap., § 89. Wir zitieren dieses Buch im folgenden als Voigt, K. P.

Wir haben daher an dieser Stelle über Φ_3 nichts weiter auszusagen und wenden uns zu den ungeordneten, thermischen Schwingungen.

§ 3. Die Energie der ungeordneten Bewegung. Wir schreiben die potentielle Energie unter Weglassung der identisch verschwindenden Glieder erster Ordnung an:

$$\begin{aligned}\Phi &= \Phi_0 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots \\ &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} u_{kk'z}^{ll'} + \dots \right\}\end{aligned}$$

Nun denken wir uns nach Debye ein System äußerer Kräfte \mathfrak{R}_k so gewählt, daß der Kristall durch sie eine homogene Verzerrung u_k^l erfährt. Damit Gleichgewicht herrscht, muß

$$\mathfrak{R}_{kx}^l = \frac{\partial \Phi}{\partial u_{kx}^l} = \sum_{k'} \sum_{l'} \left\{ \sum_y (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kk'y}^{ll'} + \frac{1}{2} \sum_{yz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'y}^{ll'} u_{kk'z}^{ll'} + \dots \right\}$$

sein.

Um die neue Gleichgewichtslage sollen nun die Partikel des Gitters beliebige Schwingungen v_k^l ausführen; die Kräfte \mathfrak{R}_k^l , welche ihre Werte konstant beibehalten, leisten dabei die Arbeit

$$\begin{aligned}\sum_k \sum_l \mathfrak{R}_k^l v_k^l &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \left\{ \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} u_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} v_{kk'z}^{ll'} + \dots \right\}\end{aligned}$$

Diese ist von der potentiellen Energie des Gitters abzuziehen; ersetzt man nun in Φ die Verrückungen u_k^l durch $u_k^l + v_k^l$, so heben sich die in v_k^l linearen Glieder genau auf und man erhält:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Phi + \sum_k \sum_l \mathfrak{R}_k^l v_k^l \\ &= \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} [u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} + v_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'}] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{6} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} [u_{kk'x}^{ll'} u_{kk'y}^{ll'} u_{kk'z}^{ll'} + 3 u_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} v_{kk'z}^{ll'} \right. \\ &\quad \left. + v_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} v_{kk'z}^{ll'}] + \dots \right\} \quad (31)\end{aligned}$$

Hier denken wir uns die Ausdrücke für die homogene Verzerrung u_k^l (19) eingesetzt; dann haben wir gemäß der am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachten Feststellung die Glieder dritten Grades in u_k^l zu streichen und erhalten:

$$\begin{aligned}\Psi &= N A (U_0 + U_2) + \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} [(\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \\ &\quad + \sum_z (\varphi_{kk'}^{l-l'})_z u_{kk'z}^{ll'}] v_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} v_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} v_{kk'z}^{ll'} + \dots \quad (32)\end{aligned}$$

Wir wollen nun mit Debye unter der bisher beliebig gewählten homogenen Verzerrung u_k^l gerade diejenige verstehen, die die mittleren Lagen der Partikel bei den thermischen Schwingungen kennzeichnet; diese thermischen Verrückungen u_k^l bestehen auch ohne äußere Kräfte. Die oben eingeführten Kräfte S_k^l spielen also nur die Rolle von Hilfsgrößen, welche die thermische Dilatation als statische Verzerrung darzustellen und die dabei geleistete Arbeit zu berechnen erlauben. Indem wir die homogene Verzerrung u_k^l gegeben denken, fassen wir Ψ als Funktion der thermischen Schwingungen v_k^l auf und haben darauf die Gesetze der statistischen Mechanik und der Quantentheorie anzuwenden. Nachdem auf diese Weise die mittlere (freie) Energie gewonnen ist, lassen sich nachträglich die Kräfte berechnen, die zur Erzeugung einer beliebigen homogenen Verzerrung der mittleren Lagen der Partikel des schwingenden Kristallgitters notwendig sind [s. unten Formel (71) und (72)].

§ 4. Anwendung der Quantentheorie. Im Prinzip ist es möglich, das hier eingeschlagene Verfahren bis zu beliebigem Grade der Annäherung fortzusetzen. Doch wollen wir uns hier darauf beschränken, nur diejenigen Glieder der potentiellen Energie zu berücksichtigen, die die Ableitungen des Potentials $\varphi_{kk'}$ bis zur dritten Ordnung und diese nur im ersten Grade enthalten; es soll also bereits jedes Glied mit $(\varphi_{kk'}^{l-v})_{xy\bar{x}\bar{y}}$ vernachlässigt werden, aber ebenso auch das Quadrat und jede höhere Potenz von $(\varphi_{kk'}^{l-v})_{xyz}$.

Dadurch wird die Anwendung der Quantentheorie besonders einfach, denn es gilt folgender Satz¹⁾:

Hilfssatz: Ist die potentielle Energie eines mechanischen Systems mit den allgemeinen Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_f in eine Reihe der Form

$$\Phi = f_2(q_k) + f_3(q_k) + f_4(q_k) + \dots \quad (33)$$

entwickelbar, wo $f_2, f_3 \dots$ Polynome vom 2., 3. ... Grade sind, so drückt sich die Energie W durch f Quantenzahlen n_1, n_2, \dots, n_f in folgender Weise aus:

$$W = h \sum_k v_k n_k + \frac{1}{2} h^2 \sum_{kl} v_{kl} n_k n_l + \dots; \quad (34)$$

dabei ist h die Plancksche Konstante, die v_k sind die nur von f_2 abhängigen Schwingungszahlen für unendlich kleine Schwingungen, die v_{kl} aber hängen von den Koeffizienten des Polynoms f_3 quadratisch, von den Koeffizienten von f_4 linear ab.

1) M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. 6, 140, 1921.

Daraus folgt, daß man bei Vernachlässigung der Quadrate der Koeffizienten von f_3 und der höheren Glieder die Energie durch den in den Quantenzahlen linearen Ausdruck

$$W = h \sum_k \nu_k n_k \quad (35)$$

darstellen kann.

Wenden wir dieses Resultat auf den Ausdruck Ψ der Energie des deformierten Gitters an, so sehen wir, daß wir die Glieder dritten Grades in v_k^l streichen können und schreiben:

$$\Psi = N \mathcal{A} (U_0 + U_2) + \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} \left[(\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} + \sum_z (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'z}^{ll'} \right] v_{kk'x}^{ll'} v_{kk'y}^{ll'} \quad (36)$$

Mit der angestrebten Näherung ist die Energie also eine quadratische Funktion der Verrückungen v_k^l , es handelt sich um ein System gewöhnlicher Oszillatoren. Sobald man über diese Annäherung hinausgeht, muß man die Glieder höheren Grades in h im Ausdruck (34) für W berücksichtigen, und dadurch werden alle Rechnungen sehr viel verwickelter; hier soll davon abgesehen werden.

Aus der Energie W eines Quantenzustandes ergibt sich nach (35) in bekannter Weise¹⁾ die thermodynamische freie Energie des Systems pro Volumeneinheit:

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{N\mathcal{A}} \sum_{p=1}^f \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_p}{kT}} \right), \quad (37)$$

wo die Summe über die $f = 3Ns$ Freiheitsgrade des Gitters zu erstrecken ist.

Damit ist das thermodynamische Problem darauf zurückgeführt, die zu der potentiellen Energie Ψ (36) gehörigen Eigenfrequenzen ν_p zu bestimmen.

§ 5. Berechnung der Eigenschwingungen. Wir führen für die Koeffizienten der quadratischen Glieder von Ψ (36) folgende Bezeichnung ein:

$$\{\varphi_{kk'}^{l-l'}\}_{xy} = (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} + \sum_z (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} u_{kk'z}^{ll'}; \quad (38)$$

dabei ist es berechtigt, die Zellenindizes nur in der Verbindung $l-l'$ anzuschreiben, denn es ist nach (19)

$$u_{kk'z}^{ll'} = u_{kz} - u_{k'z} + \sum_{\bar{z}} u_{z\bar{z}} \bar{z}_{kk'}^{l-l'} \quad (39)$$

nur von $l-l'$ abhängig. Setzt man diesen Ausdruck ein, so wird

$$\{\varphi_{kk'}^l\}_{xy} = (\varphi_{kk'}^l)_{xy} + \sum_z (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} [u_{kz} - u_{k'z} + \sum_{\bar{z}} u_{z\bar{z}} \bar{z}_{kk'}^l]. \quad (40)$$

¹⁾ Vgl. P. Debye, l. c. (Anm. 3, S. 217).

Diese Größe ist offenbar nur definiert, solange nicht gleichzeitig $k = k'$ und $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ist; denn die dieser Indizeskombination entsprechenden Glieder kommen in (36) nicht vor. Wir definieren nun die Größen $\{\varphi_{kk}^0\}_{xy}$ durch die Relationen:

$$\sum_k \sum_l \{\varphi_{kk'}^l\}_{xy} = 0. \quad (41)$$

Dann kann man die Energie Ψ offenbar in folgenden zwei äquivalenten Formen schreiben:

$$\begin{aligned} \Psi - N\mathcal{A}(U_0 + U_2) &= \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} \{\varphi_{kk'}^{l-l'}\}_{xy} (v_{kx}^l - v_{k'x}^{l'}) (v_{ky}^l - v_{k'y}^{l'}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} \{\varphi_{kk'}^{l-l'}\}_{xy} v_{kx}^l v_{k'y}^{l'}. \end{aligned}$$

Die kinetische Energie ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l m_k (v_k^l)^2.$$

Daher lauten die Schwingungsgleichungen¹⁾:

$$m_k \ddot{v}_k^l - \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_y \{\varphi_{kk'}^{l-l'}\}_{xy} v_{k'y}^{l'} = 0. \quad (42)$$

Wir lösen sie durch den Ansatz ebener Wellen

$$v_k^l = \frac{1}{\sqrt{m_k}} x_k e^{-i\omega t} e^{i(l\varphi)}; \quad (43)$$

dabei ist die Abkürzung

$$(l\varphi) = l_1 \varphi_1 + l_2 \varphi_2 + l_3 \varphi_3 \quad (44)$$

gebraucht, und es hängen die Phasenkomponenten $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ mit der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{\tau}$ und der Wellennormalen \mathfrak{s} ($|\mathfrak{s}| = 1$) so zusammen:

$$\varphi_1 = \tau(\mathfrak{s} a_1), \quad \varphi_2 = \tau(\mathfrak{s} a_2), \quad \varphi_3 = \tau(\mathfrak{s} a_3). \quad (45)$$

Durch Einsetzen des Ansatzes (43) in (42) erhält man für die Amplituden x_k die Gleichungen:

$$\omega^2 x_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{smallmatrix} kk' \\ xy \end{smallmatrix} \right] x_{k'y} = 0, \quad (46)$$

wo

$$\left[\begin{smallmatrix} kk' \\ xy \end{smallmatrix} \right] = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l \{\varphi_{kk'}^l\}_{xy} e^{-i(l\varphi)} \quad (47)$$

gesetzt ist; diese Koeffizienten sind periodische Funktionen von $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ mit der Periode 2π und gehen bei Vertauschung von x, y in sich, bei Vertauschung von k, k' in den konjugierten Wert über.

¹⁾ Vgl. Born, D. K., § 14.

Durch Nullsetzen der Determinante von (46) erhält man eine algebraische Gleichung 3ten Grades für ω^2 , deren 3s Wurzeln sämtlich reell und periodische Funktionen von $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ sind. Das sind die gesuchten Eigenfrequenzen des Kristallgitters.

Nach (38) sind die Koeffizienten der Gleichungen (47) linear von den Komponenten $u_{kk'}^{ll'}$ der homogenen Verzerrung abhängig; daher werden auch die Eigenfrequenzen Funktionen der $u_{kk'}^{ll'}$ und müssen nach diesen im Sinne unserer Näherung bis auf Glieder von höherer als erster Ordnung entwickelt werden. Das geschieht am bequemsten, indem man die linearen Gleichungen (46) durch ein Verfahren sukzessiver Approximation löst; dazu setze man

$$\xi_k = \xi_k^0 + \xi_k^1, \quad \omega^2 = \Omega^0 + \Omega^1 \quad (48)$$

und erhält dann die Näherungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \Omega^0 \xi_{kx}^0 + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_0 \xi_{k'y}^0 &= 0, \\ \text{b) } \Omega^0 \xi_{kx}^1 + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_0 \xi_{k'y}^1 &= -\Omega^1 \xi_k^0 - \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_1 \xi_{k'y}^0 \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Dabei ist nach (40) und (47)

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_0 &= \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy} e^{-i(l\varphi)}, \\ \text{b) } \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_1 &= \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_z \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} e^{-i(l\varphi)} \left[u_{kz} - u_{k'z} + \sum_z u_{z\bar{z}} \bar{z}_{kk'}^l \right]. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Nun sei Ω_j^0 eine der 3s Wurzeln der zu (49a) gehörigen Determinantengleichung und $\xi_k^0 = \mathcal{A}_{kj}$ die zugehörige normierte Eigenschwingung; es gelten also, wenn $\tilde{\mathcal{A}}_{kj}$ die zu \mathcal{A}_{kj} konjugiert komplexe Größe bedeutet, die Orthogonalitätsrelationen:

$$\sum_k (\mathcal{A}_{kj} \tilde{\mathcal{A}}_{kj'}) = \begin{cases} \frac{1}{N} & \text{für } j = j', \\ 0 & \text{,, } j \neq j'. \end{cases} \quad (51)$$

Diese Lösung ist in (49b) einzusetzen:

$$\Omega_j^0 \xi_{kx}^1 + \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_0 \xi_{k'y}^1 = -\Omega^1 \mathcal{A}_{kjx} - \sum_{k'} \sum_y \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_1 \mathcal{A}_{k'jy}.$$

Da nun die Determinante der linken Seite verschwindet, sind diese Gleichungen nur auflösbar, wenn die Summe der mit den konjugierten Werten der Lösung \mathcal{A}_{kjx} multiplizierten rechten Seiten verschwindet:

$$\Omega^1 \sum_k (\mathcal{A}_{kj} \tilde{\mathcal{A}}_{kj}) + \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\begin{matrix} kk' \\ xy \end{matrix} \right]_1 \mathcal{A}_{k'jy} \tilde{\mathcal{A}}_{kjx} = 0.$$

Berücksichtigt man hier (51) und setzt den Wert (50b) ein, so erhält man:

$$\Omega_j^1 = -N \sum_{k'} \sum_l \sum_{xyz} \frac{\mathfrak{A}_{k'jy} \tilde{\mathfrak{A}}_{kjx}}{\sqrt{m_k} m_{k'}} (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} e^{-i(l\varphi)} \left[u_{kz} - u_{k'z} + \sum_z u_{z\bar{z}} \bar{z}_{kk'}^l \right].$$

Wir definieren nun einen Vektor \mathfrak{B}_k^j durch

$$\mathfrak{B}_{kx}^j = \frac{1}{2} \frac{N}{\sqrt{m_k}} \sum_{k'} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} \sum_{yz} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} \left\{ \begin{aligned} &(\mathfrak{A}_{k'jy} \tilde{\mathfrak{A}}_{kjx} e^{i(l\varphi)} + \mathfrak{A}_{k'jy} \mathfrak{A}_{kjx} e^{-i(l\varphi)}) \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

und einen Tensor

$$B_{xy}^j = \frac{1}{2} N \sum_{k'} \frac{1}{\sqrt{m_k} m_{k'}} \sum_{x\bar{y}} \mathfrak{A}_{k'j\bar{x}} \tilde{\mathfrak{A}}_{kj\bar{y}} \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{x\bar{x}\bar{y}} y_{kk'}^l e^{i(l\varphi)}. \quad (53)$$

Der Vektor \mathfrak{B}_k^j erfüllt offenbar die Bedingung

$$\sum_k \mathfrak{B}_k^j = 0, \quad (54)$$

da in dieser Summe je zwei Glieder, die durch Vertauschung der Indizes k mit k' , l mit $-l$, y mit z auseinander hervorgehen, sich aufheben. Ferner ist wegen (10) der Tensor symmetrisch:

$$B_{xy}^j = B_{yx}^j. \quad (55)$$

Nun erhält man:

$$\frac{1}{2} \Omega_j^1 = - \sum_k (\mathfrak{B}_k^j u_k) - \sum_{xy} B_{xy}^j u_{xy}. \quad (56)$$

Demnach wird mit der angestrebten Näherung

$$\omega_j = \sqrt{\Omega_j^0 + \Omega_j^1} = \sqrt{\Omega_j^0} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Omega_j^1}{\Omega_j^0} \right).$$

Wir führen nun die Schwingungszahlen

$$\nu_j = \frac{\omega_j}{2\pi} \quad (57)$$

ein; dann wird

$$\nu_j = \nu_j^0 + \nu_j^1, \quad (58)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \nu_j^0 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\Omega_j^0}, \\ \nu_j^1 &= \frac{1}{8\pi^2 \nu_j^0} \Omega_j^1 = \frac{-1}{4\pi^2 \nu_j^0} \left\{ \sum_k (\mathfrak{B}_k^j u_k) + \sum_{xy} B_{xy}^j u_{xy} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Wegen (55) ist ν_j^1 nur von den Verzerrungskomponenten (29) abhängig.

Jede der 3s Schwingungszahlen ν_j ist eine periodische Funktion im Phasenraume $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ mit der Periode 2π , und es gilt der bekannte

Verteilungssatz¹⁾): Die Anzahl der Frequenzen ν_j , die in ein Phasenelement $d\varphi_1, d\varphi_2, d\varphi_3$ fallen, ist asymptotisch gleich

$$\frac{N}{(2\pi)^3} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3.$$

§6. Berechnung der thermodynamischen Zustandsgrößen²⁾. Nach (37) wird nun die freie Energie pro Volumeneinheit

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_j}{kT}} \right) d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3. \quad (60)$$

Wir setzen hier nach (58) $\nu_j = \nu_j^0 + \nu_j^1$ ein und entwickeln nach ν_j^1 bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung. Nun ist

$$\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar(\nu_j^0 + \nu_j^1)}{kT}} \right) = \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_j^0}{kT}} \right) + \frac{\hbar \nu_j^1}{kT} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \nu_j^0}{kT}} - 1}.$$

Hier ist nun für ν_j^1 der Wert (59) einzuführen und der gewonnene Ausdruck in (60) einzusetzen. Wir schreiben von jetzt an statt ν_j^0 einfach ν_j und führen folgende Abkürzungen ein:

$$F_0 = U_0 + \frac{kT}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \nu_j}{kT}} \right) d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3, \quad (61)$$

$$\mathfrak{R}_k^0 = \frac{\hbar}{(2\pi)^5} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \frac{\mathfrak{B}_k^j}{\frac{\hbar \nu_j}{e^{\frac{\hbar \nu_j}{kT}} - 1}} \cdot \frac{1}{\nu_j} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3, \quad (62)$$

$$K_{xy}^0 = \frac{\hbar}{(2\pi)^5} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \frac{B_{xy}^j}{\frac{\hbar \nu_j}{e^{\frac{\hbar \nu_j}{kT}} - 1}} \cdot \frac{1}{\nu_j} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3. \quad (63)$$

Wegen (54) und (55) gelten die Relationen:

$$\sum_k \mathfrak{R}_k^0 = 0, \quad (64)$$

$$K_{xy}^0 = K_{yx}^0. \quad (65)$$

Nun erhalten wir aus (60):

$$F = F_0 + U_2 - \sum_k (\mathfrak{R}_k^0 u_k) - \sum_{xy} K_{xy}^0 u_{xy},$$

¹⁾ Vgl. M. Born, D. K., § 14.

²⁾ Vgl. M. Born, D. K., § 20.

oder, wenn wir für U_2 den Wert (25) einsetzen und (30) beachten:

$$F = F_0 - \sum_k (\mathfrak{R}_k^0 u_k) - \sum_{xy} K_{xy}^0 u_{xy} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\frac{kk'}{xy} \right] u_{kx} u_{k'y} \left\{ \right. \quad (66)$$

$$\left. + \sum_k \sum_{xyz} \left[\frac{k}{xyz} \right] u_{kx} u_{yz} + \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}} \right\}$$

Damit ist die freie Energie als Funktion der Komponenten der homogenen Verzerrung bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung dargestellt. Die Koeffizienten der Glieder nullter und erster Ordnung hängen von der Temperatur T ab. Die Glieder zweiter Ordnung sind bei der hier angestrebten Näherung von der Temperatur unabhängig.

Aus F erhält man durch Differentiations- und Eliminationsprozesse sämtliche mechanischen und thermischen Größen.

Die spezifische Entropie ist

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\partial F_0}{\partial T} + \sum_k \left(\frac{\partial \mathfrak{R}_k^0}{\partial T} u_k \right) + \sum_{xy} \frac{\partial K_{xy}^0}{\partial T} u_{xy}. \quad (67)$$

Die spezifische Energie ist durch

$$E = F + TS \quad (68)$$

gegeben; wir setzen

$$E_0 = F_0 - T \frac{\partial F_0}{\partial T}, \quad \mathfrak{G}_k = \mathfrak{R}_k^0 - T \frac{\partial \mathfrak{R}_k^0}{\partial T}, \quad \Gamma_{xy} = K_{xy}^0 - T \frac{\partial K_{xy}^0}{\partial T}, \quad (69)$$

dann wird

$$E = E_0 - \sum_k (\mathfrak{G}_k u_k) - \sum_{xy} \Gamma_{xy} u_{xy} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{xy} \left[\frac{kk'}{xy} \right] u_{kx} u_{k'y} \left\{ \right. \quad (70)$$

$$\left. + \sum_k \sum_{xyz} \left[\frac{k}{xyz} \right] u_{kx} u_{yz} + \frac{1}{2} \sum_{xy\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{x\bar{x}} u_{y\bar{y}} \right\}$$

Die „inneren Kräfte“, die bei den Verschiebungen der einfachen Gitter u_k auftreten, sind

$$\mathfrak{R}_{kx} = - \frac{\partial F}{\partial u_{kx}} = \mathfrak{R}_{kx}^0 + \sum_{k'} \sum_y \left[\frac{kk'}{xy} \right] u_{k'y} - \sum_{yz} \left[\frac{k}{xyz} \right] u_{yz}, \quad (71)$$

und die Komponenten der „inneren Spannungen“:

$$K_{xy} = - \frac{\partial F}{\partial u_{xy}} = K_{xy}^0 - \sum_k \sum_z \left[\frac{k}{xyz} \right] u_{kz} - \sum_{\bar{x}\bar{y}} [xy\bar{x}\bar{y}] u_{\bar{x}\bar{y}}. \quad (72)$$

Mit den mechanischen und thermischen Zustandsgrößen sind elektrische und magnetische gekoppelt. Wir wollen uns hier auf die Betrachtung des elektrischen Momentes erster Ordnung beschränken:

Ein (azentrischer) Kristall kann im undeformierten Zustande ein elektrisches Moment haben; es wird pro Volumeneinheit durch den Vektor¹⁾

$$\mathfrak{p}^0 = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k \mathbf{r}_k \quad (73)$$

dargestellt. Bei einer homogenen Verzerrung ist hier \mathbf{r}_{kx} durch

$$x_k + u_{kx} + \sum_y u_{xy} y_k^l$$

zu ersetzen und zugleich Δ durch

$$\Delta (1 + u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}).$$

Dann wird das Moment für die Volumeneinheit des verzerrten Zustandes (in erster Näherung)

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}^0 + \mathfrak{p}, \quad (74)$$

wobei²⁾

$$\mathfrak{P}_x^0 = (1 - u_{xx} - u_{yy} - u_{zz}) \mathfrak{p}_x^0 + \sum_y u_{xy} \mathfrak{p}_y^0 \quad (75)$$

und

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{\Delta} \sum_k e_k \mathbf{u}_k \quad (76)$$

gesetzt ist.

§ 7. Elimination der inneren Verrückungen. Die eingeführten Zustandsgrößen sind sämtlich direkt beobachtbar, ausgenommen die inneren Verrückungen u_k . Daher müssen diese eliminiert werden. Das geschieht mit Hilfe der Gleichungen (71), die man in der Form

$$\sum_{k'} \sum_y \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] u_{k'y} = u_{kx} \quad (77)$$

schreiben kann, wo die Abkürzung

$$u_{kx} = \mathfrak{R}_{kx} - \mathfrak{R}_{kx}^0 + \sum_{yz} \left[\begin{smallmatrix} k \\ x y z \end{smallmatrix} \right] u_{yz} \quad (78)$$

gebraucht ist.

(77) sind 3s lineare Gleichungen für die 3s Unbekannten u_{kx} . Die Determinante dieses Gleichungssystems verschwindet aber; denn aus (27) folgt, daß die zugehörigen homogenen Gleichungen

$$\sum_{k'} \sum_y \left[\begin{smallmatrix} k k' \\ x y \end{smallmatrix} \right] u_{k'y} = 0$$

erfüllt sind, wenn man die Vektoren u_k sämtlich einander gleich setzt. Sie haben also die drei linear unabhängigen Lösungen (Translationen nach den Achsen)

$$u_k = i_1, \quad \text{oder} = i_2, \quad \text{oder} = i_3,$$

¹⁾ Vgl. M. Born, D. K., § 6.

²⁾ W. Voigt (Phys. ZS. 17, 307, 1916) hat gezeigt, daß das Moment \mathfrak{P}^0 bei den Beobachtungen nicht in Erscheinung tritt.

wo i_1, i_2, i_3 die Einheitsvektoren in den Koordinatenrichtungen sind. Da nun das Koeffizientenschema $\begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix}$ symmetrisch ist, folgt, daß die inhomogenen Gleichungen (77) nur dann lösbar sind, wenn die rechten Seiten die Bedingungen

$$\sum_k (u_k i_1) = 0, \quad \sum_k (u_k i_2) = 0, \quad \sum_k (u_k i_3) = 0$$

erfüllen, die man auch zusammenfassend

$$\sum_k u_k = 0 \quad (79)$$

schreiben kann.

Die allgemeine Lösung von (77) erhält man dann aus einer partikularen durch Addition von $\mathfrak{B}_x i_1 + \mathfrak{B}_y i_2 + \mathfrak{B}_z i_3$, d. h. eines beliebigen, von k unabhängigen Vektors \mathfrak{B} ; wir schreiben sie in der Form

$$u_{kx} = \sum_{k'} \sum_y \begin{bmatrix} k k' \\ x y \end{bmatrix} u_{k'y} + \mathfrak{B}_x, \quad (80)$$

wo die Koeffizienten in k, k' und in x, y symmetrisch sind.

Es ist jetzt zu untersuchen, unter welchen Voraussetzungen die durch (78) dargestellte Größe u_k den Bedingungen (79) genügt.

Aus (28) folgt, daß

$$\sum_k \sum_{yz} \begin{bmatrix} k \\ x y z \end{bmatrix} u_{yz} = 0$$

ist, und nach (64) ist auch

$$\sum_k \mathfrak{R}_k^0 = 0.$$

Daher gilt die Bedingung (79) dann und nur dann, wenn

$$\sum_k \mathfrak{R}_k = 0 \quad (81)$$

ist. Die Elimination der inneren Verrückungen ist also nur möglich, wenn die erzeugenden Kräfte sich an jeder Zelle das Gleichgewicht halten.

Das ist z. B. der Fall, wenn diese Kräfte durch ein äußeres elektrisches Feld \mathfrak{E} erzeugt werden; die an der Partikelsorte k angreifende Kraft pro Zelle ist dann $\frac{e_k}{\Delta} \mathfrak{E}$ und es gilt im Gleichgewicht

$$\mathfrak{R}_k + \frac{e_k}{\Delta} \mathfrak{E} = 0. \quad (82)$$

Wegen der Neutralität der Zelle (6) gilt hier die Bedingung (81).

Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall elektrischer Kräfte und setzen den Wert (82) in (78) und dies wieder in (80) ein; dann erhalten wir

$$u_{kx} = - \frac{1}{A} \sum_y \mathfrak{E}_y \sum_{k'} \left\{ \frac{k k'}{x y} \right\} e_{k'} - \sum_{k'} \sum_y \left\{ \frac{k k'}{x y} \right\} \mathfrak{R}_{k'y}^0 \left. \vphantom{\sum_y} \right\} + \sum_{yz} u_{yz} \sum_{k'} \sum_x \left\{ \frac{k k'}{x \bar{x}} \right\} [\bar{x} y z]. \quad (83)$$

Nun eliminieren wir mit Hilfe dieser Formel die inneren Ver-
rückungen aus den übrigen Zustandsgrößen, und zwar zunächst aus
den Spannungen (72) und dem Moment (76); dann erhalten wir:

$$K_{xy} = K_{xy}^* + \sum_z [z | x y] \mathfrak{E}_z - \sum_{\bar{x} \bar{y}} [x y | \bar{x} \bar{y}] u_{\bar{x} \bar{y}}, \quad (84)$$

$$p_x = p_x^* + \sum_y [x y] \mathfrak{E}_y + \sum_{yz} [x | y z] u_{yz}. \quad (85)$$

Dabei sind folgende Abkürzungen gebraucht:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } [x y] &= - \frac{1}{A} \sum_{k k'} \left\{ \frac{k k'}{x y} \right\} e_k e_{k'}, \\ \text{b) } [x | y z] &= \frac{1}{A} \sum_{k k'} \sum_{\bar{z}} \left[\frac{k}{x y \bar{z}} \right] \left\{ \frac{k k'}{\bar{z} z} \right\} e_k, \\ \text{c) } [x y | \bar{x} \bar{y}] &= [x y \bar{x} \bar{y}] + \sum_{k k'} \sum_{\bar{z} \bar{z}} \left[\frac{k}{x y z} \right] \left\{ \frac{k k'}{z \bar{z}} \right\} \left[\frac{k}{\bar{x} \bar{y} \bar{z}} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } K_{xy}^* &= K_{xy}^0 + \sum_{k k'} \sum_{\bar{x} \bar{y}} \left[\frac{k}{x y \bar{x}} \right] \left\{ \frac{k k'}{\bar{x} \bar{y}} \right\} \mathfrak{R}_{k'y}^0, \\ \text{b) } p_x^* &= - \frac{1}{A} \sum_{k k'} \sum_y \left\{ \frac{k k'}{x y} \right\} e_k \mathfrak{R}_{k'y}^0. \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

Diese Größen haben die folgenden Symmetrieeigenschaften:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } [x y] &= [y x], \\ \text{b) } [x | y z] &= [x | z y], \\ \text{c) } [x y | \bar{x} \bar{y}] &= [y x | \bar{x} \bar{y}] = [x y | \bar{y} \bar{x}] = [\bar{x} \bar{y} | x y], \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

$$K_{xy}^* = K_{yx}^*. \quad (89)$$

Dagegen ist z. B. $[x \bar{x} | y \bar{y}]$ von $[x y | \bar{x} \bar{y}]$ verschieden.

Man kann mittels (83) auch die freie Energie F selbst als Funk-
tion der Komponenten von \mathfrak{E} und u_{xy} darstellen; dann sind aber die
Größen K_{xy} und p_x nicht die partiellen Ableitungen von F nach u_{xy}
und \mathfrak{E}_x . Vielmehr muß man dazu die Legendresche Transformierte

$$F^* = F + \sum_k (\mathfrak{R}_k u_k)$$

einführen, deren physikalische Bedeutung man erkennt, wenn man
für \mathfrak{R}_k seinen Wert aus (82) einführt; dann wird

$$F^* = F - (p \mathfrak{E}). \quad (90)$$

Das Zusatzglied $-(p\mathfrak{E})$ ist aber die potentielle Energie des elektrisch erregten Kristalls gegenüber dem erregenden Felde. Folglich bedeutet F^* die gesamte innere und äußere freie Energie des Kristalls im elektrischen Felde.

Nun gilt nach (71) und (72)

$$dF = - \sum_k (\mathfrak{R}_k d u_k) - \sum_{xy} K_{xy} d u_{xy}$$

oder wegen (82):

$$dF = (\mathfrak{E} dp) - \sum_{xy} K_{xy} d u_{xy}.$$

Andererseits folgt aus (90)

$$dF^* = dF - (\mathfrak{E} dp) - (p d\mathfrak{E});$$

also erhält man

$$dF^* = - (p d\mathfrak{E}) - \sum_{xy} K_{xy} d u_{xy} \quad (91)$$

oder

$$p_x = - \frac{\partial F^*}{\partial \mathfrak{E}_x}, \quad K_{xy} = - \frac{\partial F^*}{\partial u_{xy}}. \quad (92)$$

Da nun diese beiden Größen nach (84) und (85) lineare Funktionen der \mathfrak{E}_x und u_{xy} sind, so erhält man folgende Darstellung von F^* :

$$\left. \begin{aligned} F^* = F_0^* - (p^* \mathfrak{E}) - \sum_{xy} K_{xy}^* u_{xy} - 1/2 \sum_{xy} [x y] \mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_y \\ - \sum_{xyz} [x | y z] \mathfrak{E}_x u_{yz} + 1/2 \sum_{xy \bar{x} \bar{y}} [x y | \bar{x} \bar{y}] u_{xy} u_{\bar{x} \bar{y}}. \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

Dabei ist, wie eine einfache Rechnung ergibt:

$$F_0^* = F_0 + 1/2 \sum_{kk'} \sum_{xy} \left\{ \frac{kk'}{xy} \right\} \mathfrak{R}_{kx}^0 \mathfrak{R}_{k'y}^0. \quad (94)$$

Das Zusatzglied ist zweiter Ordnung in \mathfrak{R}_k^0 , also zweiter Ordnung in $(\varphi_{kk'}^1)_{xyz}$, und müßte bei konsequenter Durchführung unserer Näherung fortgelassen werden.

Für die spezifische Entropie und Energie erhält man die Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} S = - \frac{\partial F^*}{\partial T} = - \frac{dF_0^*}{dT} + \left(\frac{dp^*}{dT} \mathfrak{E} \right) + \sum_{xy} \frac{dK_{xy}^*}{dT} u_{xy}, \\ E^* = F^* + TS = E_0^* - (q^* \mathfrak{E}) - \sum_{xy} \Gamma_{xy}^* u_{xy} \\ - 1/2 \sum_{xy} [x y] \mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_y - \sum_{xyz} [x | y z] \mathfrak{E}_x u_{yz} + 1/2 \sum_{xy \bar{x} \bar{y}} [x y | \bar{x} \bar{y}] u_{xy} u_{\bar{x} \bar{y}}, \end{aligned} \right\} \quad (95)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} E_0^* &= F_0^* - T \frac{dF_0^*}{dT}, \\ q^* &= p^* - T \frac{dp^*}{dT}, \\ \Gamma_{xy}^* &= K_{xy}^* - T \frac{dK_{xy}^*}{dT} \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

gesetzt ist.

§ 8. Vergleich mit der Kontinuumstheorie. Die gewonnenen Formeln müssen wir nun mit denen vergleichen, die die phänomenologische Kontinuumstheorie liefert. Dabei stützen wir uns in der Hauptsache auf die Bezeichnungsweise, die W. Voigt in seiner Kristallphysik anwendet.

Zunächst kann man auf Grund der Symmetrielerationen (88) statt der u_{xy} die durch (29) definierten Verzerrungskomponenten

$$x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$$

eingeführen. Ferner bezeichnet man den Spannungstensor K_{xy} entsprechend mit

$$X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y.$$

Die Konstanten werden in der Weise bezeichnet, daß statt der Indizes x, y, z die Zahlen 1, 2, 3 geschrieben werden und statt der vertauschbaren Paare (xy) die Zahlen 1, 2, ... 6 nach dem Schema

$$\begin{array}{cccccc} xx & yy & zz & yz & zx & xy \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

So schreiben wir statt $K_{xx}, \dots K_{yz}, \dots$ jetzt $K_1^*, \dots K_4^*, \dots$, und analog in ähnlichen Fällen.

Wir setzen nun für die bei unserer Annäherung von der Temperatur unabhängigen Koeffizienten:

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } [xy] = a_{ij} = a_{ji} \quad (i, j = 1, 2, 3), \\ \text{b) } [x|yz] = c_{ij} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots 6), \\ \text{c) } [xy|\bar{x}\bar{y}] = c_{ij} = c_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \dots 6). \end{array} \right\} \quad (97)$$

Dann schreibt sich der zugehörige Anteil der Energie und freien Energie ausführlich:

$$\left. \begin{aligned} W = & - \left(\frac{1}{2} a_{11} \mathfrak{E}_x^2 + \frac{1}{2} a_{22} \mathfrak{E}_y^2 + \frac{1}{2} a_{33} \mathfrak{E}_z^2 + a_{23} \mathfrak{E}_y \mathfrak{E}_z + a_{31} \mathfrak{E}_z \mathfrak{E}_x \right. \\ & \left. + a_{12} \mathfrak{E}_x \mathfrak{E}_y \right) \\ & - \left[\mathfrak{E}_x (e_{11} x_x + e_{12} y_y + e_{13} z_z + e_{14} y_z + e_{15} z_x + e_{16} x_y) \right. \\ & \left. + \mathfrak{E}_y (e_{21} x_x + e_{22} y_y + e_{23} z_z + e_{24} y_z + e_{25} z_x + e_{26} x_y) \right. \\ & \left. + \mathfrak{E}_z (e_{31} x_x + e_{32} y_y + e_{33} z_z + e_{34} y_z + e_{35} z_x + e_{36} x_y) \right] \\ & + \frac{1}{2} c_{11} x_x^2 + c_{12} x_x y_y + c_{13} x_x z_z + c_{14} x_x y_z + c_{15} x_x z_x + c_{16} x_x x_y \\ & \quad + \frac{1}{2} c_{22} y_y^2 + c_{23} y_y z_z + c_{24} y_y y_z + c_{25} y_y z_x + c_{26} y_y x_y \\ & \quad + \frac{1}{2} c_{33} z_z^2 + c_{34} z_z y_z + c_{35} z_z z_x + c_{36} z_z x_y \\ & \quad + \frac{1}{2} c_{44} y_z^2 + c_{45} y_z z_x + c_{46} y_z x_y \\ & \quad + \frac{1}{2} c_{55} z_x^2 + c_{56} z_x x_y \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} c_{66} x_y^2 \right] \end{aligned} \right\} \quad (98)$$

Nun lauten die Gleichungen (93), (95), (84), (85):

$$\left. \begin{aligned} F^* &= F_0^* - (p^* \mathfrak{E}) \\ & - (K_1^* x_x + K_2^* y_y + K_3^* z_z + K_4^* y_z + K_5^* z_x + K_6^* x_y) + W, \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

$$\left. \begin{aligned} E^* &= E_0^* - (q^* \mathfrak{E}) \\ &- (\Gamma_1^* x_x + \Gamma_2^* y_y + \Gamma_3^* z_z + \Gamma_4^* y_z + \Gamma_5^* z_x + \Gamma_6^* x_y) + W, \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

$$S = - \frac{d E_0^*}{d T} + \left(\frac{d p^*}{d T} \mathfrak{E} \right) + \left(\frac{d K_1^*}{d T} x_x + \cdots + \frac{d K_4^*}{d T} y_z + \cdots \right); \quad (101)$$

$$\left. \begin{aligned} p_x &= p_x^* + a_{11} \mathfrak{E}_x + a_{12} \mathfrak{E}_y + a_{13} \mathfrak{E}_z + e_{11} x_x + e_{12} y_y + e_{13} z_z + e_{14} y_z \\ &\quad + e_{15} z_x + e_{16} x_y, \\ p_y &= p_y^* + a_{21} \mathfrak{E}_x + a_{22} \mathfrak{E}_y + a_{23} \mathfrak{E}_z + e_{21} x_x + \cdots + e_{24} y_z + \cdots \\ p_z &= p_z^* + a_{31} \mathfrak{E}_x + a_{32} \mathfrak{E}_y + a_{33} \mathfrak{E}_z + e_{31} x_x + \cdots + e_{34} y_z + \cdots \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

$$\left. \begin{aligned} X_x &= K_1^* + e_{11} \mathfrak{E}_x + e_{21} \mathfrak{E}_y + e_{31} \mathfrak{E}_z - c_{11} x_x - c_{12} y_y - c_{13} z_z - c_{14} y_z \\ &\quad - c_{15} z_x - c_{16} x_y, \\ Y_z &= K_4^* + e_{14} \mathfrak{E}_x + e_{24} \mathfrak{E}_y + e_{34} \mathfrak{E}_z - c_{41} x_x - c_{42} y_y - c_{43} z_z - c_{44} y_z \\ &\quad - c_{45} z_x - c_{46} x_y, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

Für die zugeführte Wärme ergibt sich leicht:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= T dS = \left\{ \frac{d E_0^*}{d T} - \left(\frac{d q^*}{d T} \mathfrak{E} \right) - \left(\frac{d \Gamma_1^*}{d T} x_x + \cdots + \frac{d \Gamma_4^*}{d T} y_z + \cdots \right) \right\} dT \\ &\quad + T \left(\frac{d p^*}{d T} d\mathfrak{E} \right) + T \left(\frac{d K_1^*}{d T} dx_x + \cdots + \frac{d K_4^*}{d T} dy_z + \cdots \right). \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

Da die Beobachtungen gewöhnlich nicht bei konstanter Deformation, sondern bei konstanter Spannung gemacht werden, ist es angebracht, die Spannungskomponenten als unabhängige Variable zu wählen. Durch Auflösen der Gleichungen (103) erhält man:

$$\left. \begin{aligned} x_x &= \bar{K}_1 + d_{11} \mathfrak{E}_x + d_{21} \mathfrak{E}_y + d_{31} \mathfrak{E}_z - s_{11} X_x - \cdots - s_{14} Y_z - \cdots \\ y_z &= \bar{K}_4 + d_{14} \mathfrak{E}_x + d_{24} \mathfrak{E}_y + d_{34} \mathfrak{E}_z - s_{41} X_x - \cdots - s_{44} Y_z - \cdots \end{aligned} \right\} \quad (105)$$

Dabei ist gesetzt:

$$\bar{K}_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} K_j^*; \quad (106)$$

ferner sind die s_{ij} die durch die Determinante dividierten Unterdeterminanten der c_{ij} , und es gelten die Identitäten:

$$\sum_{h=1}^6 c_{ih} s_{hj} = \delta_{ij}, \quad (107)$$

wo $\delta_{ij} = 1$ oder 0, je nachdem $i = j$ oder nicht.

Ferner ist

$$d_{ij} = \sum_{h=1}^6 e_{ih} s_{hj}. \quad (108)$$

Setzt man die Ausdrücke (105) in (102) ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= \bar{p}_x + b_{11} \mathfrak{E}_x + b_{12} \mathfrak{E}_y + b_{13} \mathfrak{E}_z - d_{11} X_x - d_{12} Y_y - d_{13} Z_z \\ &\quad - d_{14} Y_z - d_{15} Z_x - d_{16} X_y, \\ p_y &= \bar{p}_y + b_{21} \mathfrak{E}_x + b_{22} \mathfrak{E}_y + b_{23} \mathfrak{E}_z - d_{21} X_x - \dots - d_{24} Y_z - \dots \\ p_z &= \bar{p}_z + b_{31} \mathfrak{E}_x + b_{32} \mathfrak{E}_y + b_{33} \mathfrak{E}_z - d_{31} X_x - \dots - d_{34} Y_z - \dots \end{aligned} \right\} \quad (109)$$

Dabei ist gesetzt:

$$\bar{p}_x = p_x^* + \sum_{j=1}^6 d_{1j} K_j^*, \dots, \quad (110)$$

ferner

$$b_{ij} = a_{ij} + \sum_{h=1}^6 e_{ih} d_{hj}. \quad (111)$$

Setzen wir ferner (105) in (104) ein, so wird:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= \left\{ \frac{dE_0^*}{dT} + T \frac{d^2 K}{dT^2} - \left(\frac{d\bar{q}}{dT} \mathfrak{E} \right) + \left(\frac{d\bar{\Gamma}_1}{dT} X_x + \dots + \frac{d\bar{\Gamma}_4}{dT} Y_z + \dots \right) \right\} dT \\ &\quad + T \left(\frac{d\bar{p}}{dT} d\mathfrak{E} \right) - T \left(\frac{d\bar{K}_1}{dT} dX_x + \dots + \frac{d\bar{K}_4}{dT} dY_z + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

Dabei sind folgende Abkürzungen gebraucht:

$$\left. \begin{aligned} \bar{q}_x &= q_x^* + \sum_j d_{1j} \Gamma_j^*, \dots, \\ \bar{\Gamma}_i &= \sum_j s_{ij} \Gamma_j^*, \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

und

$$K = \sum_i \bar{K}_i K_i^* = \frac{1}{2} \sum_{ij} s_{ij} K_i^* K_j^*. \quad (114)$$

Diese Größe müßte bei konsequenter Durchführung der Näherung wieder fortbleiben; wenn wir sie beibehalten, müssen wir uns klar sein, daß der durch sie dargestellte Effekt bei genauerer Rechnung möglicherweise einer Korrektur bedarf.

Alle diese Formeln, die für den allgemeinsten Fall eines symmetrielosen (triklinen) Kristalls abgeleitet sind, vereinfachen sich beträchtlich, wenn Symmetrieelemente vorhanden sind. Doch gehen wir darauf hier nicht ein.

§ 9. Die physikalische Bedeutung der Parameter. Es ist jetzt leicht, die physikalische Bedeutung der eingeführten Koeffizienten zu übersehen.

Wir beginnen mit den Koeffizienten, die in unserer Annäherung von der Temperatur unabhängig sind.

1. Die Größen a_{ij} und b_{ij} sind die Konstanten der dielektrischen Erregbarkeit bei fehlender Deformation bzw. fehlender

Spannung¹⁾; die letzteren sind die, welche durch die Messungen geliefert werden, und zwar hängen die gewöhnlichen Dielektrizitätskonstanten ε_{ij} mit den b_{ij} so zusammen:

$$\varepsilon_{11} = 1 + 4\pi b_{11}, \dots \varepsilon_{23} = 4\pi b_{23}, \dots \quad (115)$$

2. Die Größen c_{ij} sind die Elastizitätskonstanten, die s_{ij} die Elastizitätsmoduln²⁾. Es gibt 21 von jeder Sorte, zwischen denen im allgemeinen Falle keine Beziehungen bestehen (Multikonstantentheorie). Nur wenn der Kristall aus einer einzigen Sorte von Partikeln besteht, die ein einfaches Gitter bilden, fallen in (86c) die Zusatzglieder fort und es gilt

$$c_{ij} = [xy|\bar{x}\bar{y}] = [xy\bar{x}\bar{y}];$$

dann bestehen außer den in (88c) angegebenen Symmetriebedingungen noch die folgenden:

$$[xy\bar{x}\bar{y}] = [x\bar{x}y\bar{y}] = [x\bar{y}y\bar{x}],$$

die in der Voigtschen Bezeichnungsweise³⁾ so lauten:

$$\left. \begin{array}{ll} c_{23} = c_{44}, & c_{55} = c_{14}, \\ c_{31} = c_{55}, & c_{64} = c_{25}, \\ c_{12} = c_{66}, & c_{45} = c_{36}. \end{array} \right\} \quad (116)$$

Das sind die „Cauchyschen Relationen“, durch welche die Höchstzahl der Elastizitätskonstanten auf 15 reduziert wird (Rari-konstantentheorie).

3. Die Größen e_{ij} und d_{ij} sind piezoelektrische Konstanten⁴⁾, die das elektrische Moment in seiner Abhängigkeit von Verzerrung (102) bzw. Spannung (109) darstellen.

Zugleich sind es die Konstanten der Elektrostriktion⁵⁾, und zwar bestimmen umgekehrt die e_{ij} die durch ein Feld \mathfrak{E} erzeugte Spannung (103) und die d_{ij} die durch \mathfrak{E} erzeugte Deformation (105).

4. p^* ist das sogenannte „wahre“ pyroelektrische Moment⁶⁾, nämlich dasjenige, welches bei fehlender Deformation (und ohne äußeres Feld) durch eine Temperaturänderung entsteht (102). Direkt beobachtbar ist dieses nicht, vielmehr das Moment \bar{p} (109), das einer Temperaturänderung im spannungsfreien Zustande entspricht.

1) Hier weicht unsere Bezeichnungsweise von Voigt, K. P., VI. Kap., § 209 ff. ab.

2) Voigt, K. P., VII. Kap., § 276 ff.

3) Voigt, K. P., VII. Kap., § 298.

4) Voigt, K. P., VIII. Kap., § 399 ff.

5) Voigt, K. P., VIII. Kap., § 901 ff.

6) Voigt, K. P., IV. Kap., § 125 ff.

5. $K_1^*, \dots, K_4^* \dots$ sind die Komponenten der „thermischen Spannung“ (103), d. h. derjenigen Spannung, die man (bei $\mathfrak{E} = 0$) anbringen muß, um die bei einer Temperaturänderung eintretende Verzerrung zu kompensieren¹⁾.

Diese thermische Ausdehnung selber wird nach (105) durch den Tensor \bar{K}_i (106) dargestellt.

6. Alle Zustandsgrößen beziehen sich auf die Volumeneinheit. Daher sind die Koeffizienten von dT in (104) und (112) die Wärmekapazitäten der Volumeneinheit bei konstanter Deformation bzw. bei konstanter Spannung. Wir wollen diese in Analogie zu der bei Gasen üblichen Bezeichnung c_v bzw. c_p nennen. Dann wird:

$$\left. \begin{aligned} c_v &= \frac{dE_0^*}{dT} - \left(\frac{d\bar{q}}{dT} \mathfrak{E} \right) - \left(\frac{d\Gamma_1^*}{dT} x_x + \dots + \frac{d\Gamma_4^*}{dT} y_z + \dots \right), \\ c_p &= \frac{dE_0^*}{dT} + T \frac{d^2 K}{dT^2} - \left(\frac{d\bar{q}}{dT} \mathfrak{E} \right) + \left(\frac{d\bar{\Gamma}_1}{dT} X_x + \dots + \frac{d\bar{\Gamma}_4}{dT} Y_z + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (117)$$

Die Wärmekapazität bei konstanter Deformation c_v hängt also von der Größe dieser Deformation ab; außerdem hängt sie von dem elektrischen Felde \mathfrak{E} ab, in dem der Kristall sich befindet. Analoges gilt für c_p .

Ist kein Feld \mathfrak{E} vorhanden und ist der Körper undeformiert bzw. spannungsfrei, wie es der gewöhnlichen Art der Beobachtung entspricht, so gelten die einfachen Formeln:

$$c_v = \frac{dE_0^*}{dT}, \quad c_p = \frac{dE_0^*}{dT} + T \frac{d^2 K}{dT^2}. \quad (118)$$

Die Größe K bedeutet nach (114) die Arbeit der thermischen Spannungen bei einer thermischen Dilatation; sie ist offenbar zweiter Ordnung in $(\varphi_{kk'}^l)_{xyz}$, ihre Berücksichtigung geht also über die Grenze der Annäherung hinaus, auf die wir uns bisher konsequent beschränkt haben. Dasselbe gilt für den Unterschied von E_0^* und E_0 , der dem Unterschiede von F_0^* und F_0 in (94) entspricht.

Man muß sich daher klar darüber sein, daß die Differenz

$$c_p - c_v = T \frac{d^2 K}{dT^2} \quad (119)$$

von derselben Größenordnung ist, wie die Zusatzglieder, die bei Berücksichtigung der nächsten Annäherung zu c_p und c_v einzeln hinzutreten. Daß das tatsächlich der Fall ist, ist kürzlich am Platin²⁾ nachgewiesen worden.

¹⁾ Voigt, K. P., V. Kap., § 149 ff.

²⁾ M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. 6, 182, 1921.

Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die Formel (119) für die Differenz der Wärmekapazitäten auch bei genauerer Rechnung in der Hauptsache richtig bleibt; der exakte Beweis dafür steht indessen noch aus.

Übrigens hängt die Differenz der beiden Größen F_0^* und F_0 nach (94) nur von den \mathfrak{R}_k^0 ab, die nach (87 b) das pyroelektrische Moment bestimmen; dasselbe gilt für den Unterschied zwischen E_0^* und E_0 . Daher wird diese Differenz nur bei stark pyroelektrischen Kristallen möglicherweise merkbar sein. Man kann also in den meisten Fällen

$$c_v = \frac{dE_0}{dT} \quad (120)$$

setzen und gelangt dadurch zu der gewöhnlichen Theorie der spezifischen Wärme zurück.

7. Die Gleichungen (104) und (112) enthalten ferner für $dT = 0$ und $d\mathfrak{E} = 0$ die isotherme Deformationswärme als Funktion der Verzerrungs- bzw. Spannungsänderung:

$$dQ_v = T \left(\frac{dK_1^*}{dT} dx_x + \dots + \frac{dK_4^*}{dT} dy_z + \dots \right) \quad (121)$$

bzw.

$$dQ_p = -T \left(\frac{d\bar{K}_1}{dT} dX_x + \dots + \frac{d\bar{K}_4}{dT} dY_z + \dots \right). \quad (122)$$

8. Endlich enthalten dieselben Gleichungen (104) und (112) den sogenannten elektrokalischen Effekt¹⁾, d.h. eine Erwärmung bei Erregung eines elektrischen Feldes; sie beträgt bei konstanter Deformation:

$$dQ_v^{(e)} = T \left(\frac{d\mathfrak{p}^*}{dT} d\mathfrak{E} \right) \quad (123)$$

und bei konstanter Spannung:

$$dQ_p^{(e)} = T \left(\frac{d\bar{\mathfrak{p}}}{dT} d\mathfrak{E} \right). \quad (124)$$

§ 9. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter. Die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Zustandsgrößen läßt sich zurückführen auf die durch (61), (62), (63) definierten Temperaturfunktionen F_0 , \mathfrak{R}_k^0 , K_{xy}^0 ; dabei ist F_0 die in der gewöhnlichen Theorie der spezifischen Wärme vorkommende Funktion. Wir wollen uns darauf beschränken, die thermischen Spannungen $K_i^* = K_{xy}^*$ (87 a) und das pyroelektrische Moment \mathfrak{p}^* (87 b) näher zu diskutieren, da alle übrigen Parameter sich aus diesen in einfacher Weise zusammensetzen.

Wir definieren einen Vektor

$$\mathfrak{E}_x^j = \frac{1}{A} \sum_{kk'} \sum_y \{kk'\}_{xy} e_k \mathfrak{B}_{k'y}^j \quad (125)$$

¹⁾ Voigt, K. P., IV. Kap., § 140.

und einen Tensor

$$C_i^j = C_{xy}^j = E_{xy}^j + \sum_{k'k} \sum_{\bar{x}\bar{y}} \begin{bmatrix} k \\ xy\bar{x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k' \\ \bar{x}\bar{y} \end{bmatrix} \mathfrak{B}_{k'\bar{y}}^j \quad (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (126)$$

dann wird nach (62), (63) und (87):

$$\left. \begin{aligned} p^* &= -\frac{h}{(2\pi)^5} \Delta \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \frac{\mathfrak{G}_j^j}{e^{kT} - 1} \cdot \frac{1}{v_j} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3, \\ K_i^* &= \frac{h}{(2\pi)^5} \Delta \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \sum_j \frac{C_i^j}{e^{kT} - 1} \cdot \frac{1}{v_j} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3. \end{aligned} \right\} \quad (127)$$

Diese Formeln gelten streng in dem Sinne, daß durch sie die Größen p^* und K_i^* in letzter Linie auf das Potential $\varphi_{kk'}(r)$ zwischen irgend zwei Gitterpunkten zurückgeführt sind.

Wir wollen hier aber Näherungsformeln aufzustellen suchen, die nach dem Vorbilde der Theorie der spezifischen Wärme die Temperaturabhängigkeit tatsächlich zu überblicken gestatten¹⁾. Dazu führen wir im Phasenraume Polarkoordinaten ein²⁾, indem wir setzen

$$\frac{1}{\Delta} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 = r^2 d\tau d\Omega,$$

wo $d\Omega$ das Element der Einheitskugel ist. Das Integrationsgebiet ist ein Würfel; diesen ersetzen wir durch eine inhaltsgleiche Kugel vom Radius \bar{r} , d.h. wir bestimmen \bar{r} aus der Gleichung

$$\frac{1}{\Delta} (2\pi)^3 = \frac{4\pi}{3} \bar{r}^3. \quad (128)$$

Dann erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} F_0 &= U_0 + \frac{hT}{(2\pi)^3} \sum_j \iint d\Omega \int_0^{\bar{r}} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_j}{kT}} \right) \tau^2 d\tau, \\ p^* &= -\frac{h}{(2\pi)^5} \sum_j \iint d\Omega \int_0^{\bar{r}} \frac{\mathfrak{G}_j^j}{e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1} \cdot \frac{\tau^2}{v_j} d\tau, \\ K_i^* &= \frac{h}{(2\pi)^5} \sum_j \iint d\Omega \int_0^{\bar{r}} \frac{C_i^j}{e^{\frac{h\nu_j}{kT}} - 1} \cdot \frac{\tau^2}{v_j} d\tau. \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

¹⁾ In jedem Einzelfalle wird man besser die von K. Försterling (Ann. d. Phys. 61, 549, 1920; ZS. f. Phys. 3, 9, 1920) entwickelten numerischen Methoden anwenden.

²⁾ M. Born, D. K., § 21.

Dabei sind die v_j Funktionen von τ und des Punktes auf der Einheitskugel, der die Richtung der Wellennormale bestimmt.

Wir erinnern jetzt an die Eigenschaften dieser Funktionen, die sich durch das Studium der Wellen im Gitter herausstellen¹⁾. Die Eigenschwingungen zerfallen entsprechend dem Charakter ihrer Potenzentwicklung nach $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$ in zwei Gruppen. Die erste Gruppe besteht aus den drei „langsam“ schwingenden, elastischen Frequenzen, deren Entwicklung lautet:

$$v_j = \frac{c_j}{2\pi} \tau + \dots \quad (j = 1, 2, 3); \quad (130)$$

dabei sind die c_j die Geschwindigkeiten der longitudinalen und der beiden transversalen elastischen Wellen, die noch von der Wellenrichtung abhängen. Die zweite Gruppe besteht aus den „schnell“ schwingenden, optischen Frequenzen:

$$v_j = \tilde{v}_j + \frac{c_j}{2\pi} \tau + \dots \quad (j = 4, 5, \dots 3N); \quad (131)$$

dabei sind die \tilde{v}_j charakteristische Konstanten des Kristalls und die c_j Funktionen der Wellenrichtung. Von diesen optischen Frequenzen kommen für die spezifische Wärme wieder nur die relativ langsamsten, „ultraroten“, in Betracht; die Anzahl derselben beträgt in einem Gitter, dessen primitive Periode p Atome enthält, höchstens $3(p-1)^2$.

Die übliche Näherung besteht nun darin, die Dispersion der Gitterwellen zu vernachlässigen; das läuft darauf hinaus, von den Entwicklungen (130) und (131) nur die ersten Glieder beizubehalten. Entsprechend müssen wir auch die Größen \mathcal{U} und C_i^j , die ursprünglich Funktionen im Phasenraume sind, als von τ unabhängig ansehen; denn nach (125), (126) konvergieren sie für $\tau = 0$ gegen Konstanten, wenn dasselbe für die \mathcal{B}_k^j und B_{xy}^j gilt. Letzteres folgt aber aus den Definitionsformeln (52), (53); dort konvergieren nämlich die Exponentialfaktoren für $\tau = 0$ gegen 1 und die Amplituden der Eigenschwingungen haben Entwicklungen der Form²⁾

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{kj} &= \mathcal{U}_{kj}^0 + \tau \mathcal{U}_{kj}^1 + \dots \quad (j = 1, 2, 3), \\ \mathcal{U}_{kj} &= \mathcal{U}_{kj}^0 + \tau \mathcal{U}_{kj}^1 + \dots \quad (j = 4, 5, \dots 3p-3), \end{aligned}$$

wo die \mathcal{U}_{kj}^0 die Amplituden der drei elastischen Wellen der Kontinuumstheorie, also Funktionen der Wellenrichtung, und die \mathcal{U}_{kj}^0 die Amplituden der ultraroten Eigenschwingungen (Reststrahlen), also

¹⁾ Born, D. K., § 13.

²⁾ Born, D. K., § 19.

³⁾ Born, D. K., § 11, 12.

Konstanten, sind. Entsprechend haben wir in erster Näherung \mathfrak{C}^1 , \mathfrak{C}^2 , \mathfrak{C}^3 und C_i^1 , C_i^2 , C_i^3 als Funktionen der Wellenrichtung, dagegen \mathfrak{C}^4 , ... \mathfrak{C}^{3p-3} und C_i^4 , ... C_i^{3p-3} als Konstante anzusehen.

Nunmehr kommt die Behandlung der drei Formeln (129) heraus auf die eines Integrals der Form

$$J = \sum_j \frac{1}{(2\pi)^3} \iint A_j d\Omega \int_0^{\bar{\tau}} f\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right) \tau^2 d\tau. \quad (132)$$

Dieses zerlegen wir entsprechend den beiden Gruppen von Eigenfrequenzen:

$$J = J_1 + J_2, \quad (133)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \sum_{j=1}^3 \frac{1}{(2\pi)^3} \iint A_j d\Omega \int_0^{\bar{\tau}} f\left(\frac{hc_j\tau}{2\pi kT}\right) \tau^2 d\tau, \\ J_2 &= \sum_{j=4}^{3(p-1)} A_j f\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right) = \sum_{j=4}^{3(p-1)} A_j f\left(\frac{\Theta_j}{T}\right); \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

dabei sind die „charakteristischen Temperaturen“

$$\Theta_j = \frac{h\nu_j}{k} \quad [j = 4, 5, \dots, 3(p-1)] \quad (135)$$

eingeführt.

In J_1 ersetzen wir die Integrationsvariable τ durch

$$x = \frac{hc_j\tau}{2\pi kT};$$

dann ergibt sich als obere Grenze nach (128)

$$\bar{x}_j = \frac{hc_j}{kT} \sqrt{\frac{3}{4\pi A}}, \quad (136)$$

und es wird:

$$J_1 = \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \sum_{j=1}^3 \iint \frac{A_j}{c_j^3} d\Omega \int_0^{\bar{x}_j} f(x) x^2 dx. \quad (137)$$

Da die c_j und A_j spezielle Funktionen der Richtung der Wellennormale sind, deren Koeffizienten von den Elastizitätskonstanten abhängen, enthält diese Formel immer noch eine wesentliche Abhängigkeit von der Kristallstruktur.

Zur weiteren Vereinfachung bilden wir drei mittlere Schallgeschwindigkeiten und Mittelwerte der A_j nach der Regel

$$\frac{1}{\bar{c}_j^3} = \iint \frac{1}{c_j^3} \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad \bar{A}_j = \iint \frac{A_j}{c_j^3} \frac{d\Omega}{4\pi}; \quad (138)$$

diese hängen nur noch von den Elastizitätskonstanten ab. Sodann ersetze man in (136) c_j durch den Mittelwert \bar{c}_j ; indem man wie Debye „Maximalfrequenzen“ $\bar{\nu}_j$ und „charakteristische Temperaturen“ Θ_j durch

$$\bar{\nu}_j = \bar{c}_j \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi A}}, \quad \Theta_j = \frac{h \bar{\nu}_j}{k} \quad (j = 1, 2, 3) \quad (139)$$

definiert, kann man schreiben:

$$\bar{x}_j = \frac{\Theta_j}{T}. \quad (140)$$

Nun erhält man aus (137)

$$J_1 = \frac{3}{A} \sum_{j=1}^3 \bar{A}_j \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)^3 \int_0^{\Theta_j/T} f(x) x^2 dx. \quad (141)$$

Dies wenden wir auf die Ausdrücke (129) an; dann finden wir:

$$F_0 = U_0 + \frac{NkT}{V} \left\{ \sum_{j=1}^3 3 \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)^3 \int_0^{\Theta_j/T} \ln(1 - e^{-x}) \cdot x^2 dx + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \ln(1 - e^{-\Theta_j/T}) \right\} \quad (142)$$

$$p^* = - \frac{NkT}{V} \left\{ 3 \sum_{j=1}^3 \frac{\zeta_j}{(2\pi \bar{\nu}_j)^2} \cdot \frac{T}{\Theta_j} \int_0^{\Theta_j/T} \frac{x dx}{e^x - 1} + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \frac{\zeta_j}{(2\pi \bar{\nu}_j)^2} \frac{\Theta_j/T}{e^{\Theta_j/T} - 1} \right\},$$

$$K_i^* = \frac{NkT}{V} \left\{ 3 \sum_{j=1}^3 \frac{\bar{C}_i^j}{(2\pi \bar{\nu}_j)^2} \cdot \frac{T}{\Theta_j} \int_0^{\Theta_j/T} \frac{x dx}{e^x - 1} + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \frac{C_i^j}{(2\pi \bar{\nu}_j)^2} \frac{\Theta_j/T}{e^{\Theta_j/T} - 1} \right\}, \quad (143)$$

und aus (142) ergibt sich nach (69) in bekannter Weise:

$$E_0 = U_0 + \frac{NkT}{V} \left\{ \sum_{j=1}^3 3 \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)^3 \int_0^{\Theta_j/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \frac{\Theta_j/T}{e^{\Theta_j/T} - 1} \right\}. \quad (144)$$

Dabei ist statt A das Volumen des Kristalls

$$V = NA \quad (145)$$

eingeführt.

Diese Formeln zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie E_0 einerseits, der thermischen Spannungen K_i^* und des pyroelektrischen Moments p^* andererseits nicht durch genau dieselben Funktionen dargestellt wird. Zwar sind die „Einsteinischen Glieder“ dieselben, nämlich von der Form

$$f_0 = \frac{\xi}{e^\xi - 1} \quad \left(\xi = \frac{\Theta_j}{T} \right), \quad (146)$$

aber die „Debyeschen Glieder“ sind verschieden, nämlich

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} \frac{x dx}{e^x - 1}, \\ f_3 &= \frac{3}{\xi^3} \int_0^{\xi} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \end{aligned} \right\} \quad (147)$$

Alle drei Funktionen haben für $T = \infty$, also $\xi = 0$, den Grenzwert 1. Bei $T = 0$ oder $\xi = \infty$ verschwindet f_0 exponentiell; dagegen wird

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\xi = \infty} \xi f_1 &= \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}, \\ \lim_{\xi = \infty} \xi^3 f_3 &= 3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned} \right\} \quad (148)$$

Hieraus ergeben sich folgende Grenzesetze für sehr tiefe und sehr hohe Temperaturen:

$$T \text{ klein: } \left\{ \begin{aligned} E_0 &= \frac{T^4}{V} \cdot \frac{\pi^4 N k^4}{5 h^3} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\bar{\nu}_j^3}, \\ p^* &= -\frac{T^2}{V} \cdot \frac{\pi^3 N k^2}{8 h} \sum_{j=1}^3 \frac{\overline{\mathfrak{G}}^j}{\bar{\nu}_j^3}, \\ K_i^* &= \frac{T^3}{V} \cdot \frac{\pi^3 N k^2}{8 h} \sum_{j=1}^3 \frac{C_i^j}{\bar{\nu}_j^3}. \end{aligned} \right\} \quad (149)$$

$$T \text{ groß: } \left\{ \begin{aligned} E_0 &= \frac{T}{V} \cdot 3 p N k, \\ p^* &= -\frac{T}{V} \cdot \frac{N k}{4 \pi} \left(3 \sum_{j=1}^3 \frac{\overline{\mathfrak{G}}^j}{\bar{\nu}_j^3} + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \frac{\overline{\mathfrak{G}}^j}{\bar{\nu}_j^2} \right), \\ K_i^* &= \frac{T}{V} \cdot \frac{N k}{4 \pi} \left(3 \sum_{j=1}^3 \frac{C_i^j}{\bar{\nu}_j^3} + \sum_{j=4}^{3(p-1)} \frac{C_i^j}{\bar{\nu}_j^2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (150)$$

Bei tiefen Temperaturen tritt also an die Stelle des Debyeschen T^4 -Gesetzes für E_0 ein T^2 -Gesetz für p^* und K_i^* [also auch nach (106), (110) für die beobachtbaren Größen \bar{p} , \bar{K}_i].

Dieser Unterschied ist bei den älteren Theorien noch nicht zutage getreten. Wegen der Faktoren $\overline{\mathfrak{G}}^j$ bzw. \overline{C}_i^j , mit Hilfe deren man die theoretische Kurve den beobachteten Werten anpassen kann, hat man so viel Freiheit, daß man nur bei den tiefsten Temperaturen einen merklichen Unterschied in der Brauchbarkeit der beiden

Funktionstypen erwarten kann. Das bekannte Gesetz von Grüneisen, wonach die thermische Ausdehnung wesentlich dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur haben soll wie die Energie E_0 , sollte also bei den tiefsten Temperaturen nicht mehr stimmen. Es wäre von großem Interesse, diesen Fragen experimentell nachzugehen.

Für das pyroelektrische Moment hat schon im Jahre 1914 Boguslawski¹⁾ unter der Voraussetzung voneinander unabhängiger Oszillatoren, deren potentielle Energie eine Funktion von höherem als zweiten Grade in den Verrückungen ist, mit den Methoden der Quantentheorie eine Formel abgeleitet, die genau mit einem der „Einsteinischen Glieder“ unseres allgemeinen Gesetzes für p^* (143) (bzw. für \bar{p}) übereinstimmt, nämlich

$$p^* = - \frac{\text{const}}{e^{\theta/T} - 1}.$$

Diese Formel stellte die Messungen von Ackermann²⁾ am Turmalin recht gut dar außer bei den tiefsten Temperaturen, und zwar fielen die berechneten Werte zu klein aus. Genau dieses Verhalten muß man aber nach der Theorie erwarten, da dann die Debyeschen Glieder überwiegen, die nicht exponentiell, sondern quadratisch gegen Null abfallen. Die Ackermannschen Beobachtungen ergeben überdies, daß bei hohen Temperaturen $\frac{dp^*}{dT}$ nicht konstant bleibt, wie es unsere Theorie verlangt, sondern noch einmal ansteigt; dies Verhalten scheint uns mit dem Ansteigen der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen analog und kann theoretisch erst gedeutet werden, wenn es gelingt, die nächste Näherung durchzuführen³⁾.

Schluß. Die vorstehenden Erörterungen geben den Umriß einer Theorie, die durch Spezialuntersuchungen erst fundiert und durch Weitertreiben der Näherungsrechnung ausgebaut werden muß. Wir wollen einige Hauptzüge kurz zusammenfassen:

1. Auf Grund der Annahme von Zentralkräften zwischen den Partikeln eines Kristallgitters kann man sämtliche Kristalleigenschaften, soweit sie Wechselwirkungen zwischen mechanischen, thermischen, elektrischen Zustandsänderungen betreffen, qualitativ darstellen.

¹⁾ S. Boguslawski, Phys. ZS. **15**, 569, 1914.

²⁾ W. Ackermann, Diss. Göttingen. Ann. d. Phys. (4) **46**, 197, 1915.

³⁾ Boguslawski (l. c.) will diese Erscheinung durch die Annahme erklären, daß bei hohen Temperaturen neue Freiheitsgrade, etwa von den Elektronen im Innern der Atome, thermisch bemerkbar werden.

2. Die quantitative Durchführung wird nur so weit getrieben, als es mit der Quantentheorie des einfachen Planckschen Oszillators möglich ist. Dabei bleibt die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen, elastischen, piezoelektrischen Konstanten ausgeschlossen, entsprechend der empirischen Tatsache, daß diese Temperaturabhängigkeit gering ist. Man bekommt aber den Temperaturverlauf der Wärmekapazität, der thermischen Ausdehnung und der Pyroelektrizität in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wie weit es sich um quantitative Übereinstimmung handelt, muß erst nähere Untersuchung zeigen; insbesondere wäre es interessant, ob tatsächlich, wie die Theorie verlangt, in der Nähe des absoluten Nullpunktes bei der thermischen Dilatation und der Pyroelektrizität an die Stelle des Debyeschen T^4 -Gesetzes der Energie ein T^2 -Gesetz tritt.

3. Bei einigen thermischen Größen, wie z. B. bei dem Unterschiede der spezifischen Wärmen bei konstanter Deformation und konstanter Spannung, kann eine exakte Formel erst von der Berücksichtigung der nächsten Näherung erwartet werden, bei der die Schwingungsfrequenzen nicht konstant, sondern einzeln von den Quantenzahlen, im Mittel also von der Temperatur abhängig werden.

4. Jede Konstante wird durch explizite Formeln auf die $\frac{s(s+1)}{2}$

Funktionen $\varphi_{kk'}(r)$ zurückgeführt, die die potentiellen Energien zwischen je zwei der s Partikeln darstellen, aus denen der Kristall aufgebaut ist. Daher erlaubt die Theorie eine Weiterführung und Vertiefung durch die Wahl bestimmter Hypothesen über diese elementaren Wechselwirkungen, wie z. B. die bei Ionengittern bewährte Annahme elektrostatischer Anziehungen.

Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld.

Von Otto Stern in Frankfurt a. Main.

Mit zwei Abbildungen. — (Eingegangen am 26. August 1921.)

In der Quantentheorie des Magnetismus und des Zeemaneffektes wird angenommen, daß der Vektor des Impulsmomentes eines Atoms nur ganz bestimmte diskrete Winkel mit der Richtung der magnetischen Feldstärke \mathfrak{H} bilden kann, derart, daß die Komponente des Impulsmomentes in Richtung von \mathfrak{H} ein ganzzahliges Vielfaches von $h/2\pi$ ist¹⁾. Bringen wir also ein Gas aus Atomen, bei denen das gesamte Impulsmoment pro Atom — die vektorielle Summe der Impulsmomente sämtlicher Elektronen des Atoms — den Betrag $h/2\pi$ hat, in ein Magnetfeld, so sind nach dieser Theorie für jedes Atom nur zwei diskrete Lagen möglich, da die Komponente des Impulsmomentes in Richtung von \mathfrak{H} nur die beiden Werte $\pm h/2\pi$ annehmen kann. Denken wir z. B. an einquantige Wasserstoffatome, so müssen die Ebenen der Elektronenbahnen sämtlich senkrecht auf \mathfrak{H} stehen.

Hieran knüpft sich sofort folgender naheliegender Einwand. Wenn wir einen Lichtstrahl senkrecht zu \mathfrak{H} in das Wasserstoffatomgas schicken, so wird der parallel zu \mathfrak{H} schwingende elektrische Lichtvektor, der die Elektronen aus ihrer Bahnebene herauszieht, eine ganz andere Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben als der senkrecht zu \mathfrak{H} schwingende, der die Elektronen in ihrer Bahnebene verschiebt. Das Gas müßte also starke Doppelbrechung zeigen, und zwar müßte der Betrag der Doppelbrechung unabhängig sein von der Stärke des Magnetfeldes. Auch bei komplizierteren einquantigen, ja sogar mehrquantigen Atomen müßte, wie sich leicht übersehen läßt, ein solcher Effekt eintreten, und ebenso ändert die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Atome bei nicht allzu dichten Gasen nichts Wesentliches. Ein derartiger Effekt ist aber bisher noch nie beobachtet worden, obwohl er bei den zahlreichen auf diesem Gebiete unternommenen Experimentaluntersuchungen zweifellos hätte gefunden werden müssen.

Nun hat die obige Überlegung allerdings zur Voraussetzung, daß man die Dispersion des Gases auf Grund der klassischen Theorie nach

¹⁾ Literatur s. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1921.

der Debye-Sommerfeldschen Methode berechnen kann. Da man aber die Frequenz des einfallenden Lichtes weit entfernt von den Eigenfrequenzen der dispergierenden Atome wählen kann und es sich nur um die Größenordnung des Effektes handelt, so scheint diese Voraussetzung unbedenklich. Sicherheit hierüber kann aber erst eine rationelle Quantentheorie der Dispersion geben.

Eine weitere Schwierigkeit für die Quantenauffassung besteht, wie schon von verschiedenen Seiten bemerkt wurde, darin, daß man sich gar nicht vorstellen kann, wie die Atome des Gases, deren Impulsmomente ohne Magnetfeld alle möglichen Richtungen haben, es fertig bringen, wenn sie in ein Magnetfeld gebracht werden, sich in die vorgeschriebenen Richtungen einzustellen. Nach der klassischen Theorie ist auch etwas ganz anderes zu erwarten. Die Wirkung des Magnetfeldes besteht nach Larmor nur darin, daß alle Atome eine zusätzliche gleichförmige Rotation um die Richtung der magnetischen Feldstärke als Achse ausführen, so daß der Winkel, den die Richtung des Impulsmomentes mit \mathfrak{H} bildet, für die verschiedenen Atome weiterhin alle möglichen Werte hat. Die Theorie des normalen Zeemaneffektes ergibt sich auch bei dieser Auffassung aus der Bedingung, daß sich die Komponente des Impulsmomentes in Richtung von \mathfrak{H} nur um den Betrag $\frac{h}{2\pi}$ oder Null ändern darf.

Ob nun die quantentheoretische oder die klassische Auffassung zutrifft, läßt sich durch ein prinzipiell ganz einfaches Experiment entscheiden. Man braucht dazu nur die Ablenkung zu untersuchen, die ein Strahl von Atomen in einem geeigneten inhomogenen Magnetfeld erfährt¹⁾. Die Theorie des Versuchs ist kurz folgende:

Wir führen ein rechthändiges kartesisches Koordinatensystem ein (Fig. 1), dessen Nullpunkt sich im Schwerpunkt des betrachteten Atoms befindet und dessen z -Achse die Richtung der dort herrschenden Feldstärke \mathfrak{H} hat. Ist \mathfrak{M} der Vektor des magnetischen Momentes des Atoms, der mit dem Vektor \mathfrak{S} seines Impulsmomentes durch die

¹⁾ Herr W. Gerlach und ich sind seit einiger Zeit mit der Ausführung dieses Versuches beschäftigt. Den Anlaß zur vorliegenden Veröffentlichung gibt die bevorstehende Publikation einer Arbeit der Herren Kallmann und Reiche über die Ablenkung von elektrischen Dipolmolekülen in einem inhomogenen elektrischen Feld. Wie ich aus den mir freundlichst übersandten Korrekturen ersehe, ergänzen sich unsere Überlegungen gerade gegenseitig, da die Herren Kallmann und Reiche ausschließlich den bei elektrischen Dipolmolekülen wohl meist realisierten Fall behandeln, daß der Vektor des elektrischen Momentes senkrecht auf dem des Impulsmomentes steht, während ich mich auf den beim magnetischen Atom realisierten Fall beschränkt habe, daß diese beiden Vektoren die gleiche Richtung haben.

Beziehung $m = \frac{1}{2} e/m \mathfrak{H}$ verbunden ist (e Ladung, m Masse des Elektrons), so ist die auf das Atom wirkende Kraft:

$$\mathfrak{K} = |m| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s},$$

wobei $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ die Zunahme von \mathfrak{H} pro Längeneinheit in Richtung von m bedeutet. Wir können \mathfrak{K} auch als folgende Vektorsumme schreiben:

$$\mathfrak{K} = m_x \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} + m_y \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y} + m_z \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}.$$

Nun führt das Atom eine gleichförmige Rotation um die Feldrichtung, d. h. um die z -Achse aus¹⁾, wobei m_z konstant bleibt, während der Mittelwert von m_x und m_y über einen vollen Umlauf Null wird. Mitteln wir also bei konstantem $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$, $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y}$, $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ über eine gegen die Umlaufdauer (die z. B. für $\mathfrak{H} = 1000$ Gauß $7 \cdot 10^{-10}$ sec ist) große Zeit, so wird die mittlere auf das Atom wirkende Kraft:

$$\bar{\mathfrak{K}} = m_z \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}.$$

Für die auf das Atom wirkende Kraft ist also beim magnetischen Moment nur die Komponente in Richtung des Feldes selbst maßgebend, also gerade die Größe, die nach der Quantenauffassung nur diskrete Werte annehmen kann.

Das für die Ablenkungsversuche benutzte Feld sei nun derart gewählt, daß \mathfrak{H} und $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ die gleiche Richtung haben. Geben wir etwa dem Polschuh eines Elektromagneten die Form einer Schneide, so wird in der durch die Schneidenkante gehenden Symmetrieebene (Fig. 2, Querschnitt, a Schneide, b Atomstrahl, c Symmetrieebene) diese Forderung streng, in deren Nachbarschaft annähernd erfüllt sein. Wenn wir also einen Atomstrahl von möglichst kleinem (etwa kreisförmigem) Querschnitt, dessen Achse in der Symmetrieebene liegt, parallel zur Schneide recht nahe an ihr vorbeischieben, so werden die Atome in Richtung von \mathfrak{H} bzw. $-\mathfrak{H}$ abgelenkt werden.

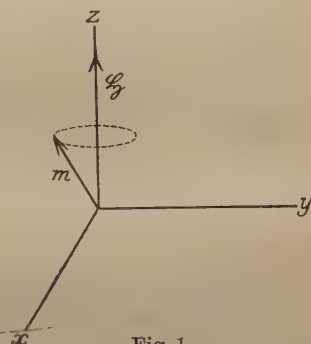


Fig. 1.

¹⁾ Die Inhomogenität des Feldes braucht hierbei nicht berücksichtigt zu werden, weil die prozentische Änderung von \mathfrak{H} in Bereichen von atomaren Dimensionen außerordentlich klein ist. Für die resultierende Gesamtkraft kommt es dagegen auf den Absolutwert dieser Änderung an.

Der auf einer Auffangplatte von dem Atomstrahl ohne Magnetfeld erzeugte kreisförmige Fleck muß also im Magnetfeld verschoben bzw. auseinandergezogen werden. Nehmen wir an, daß $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ über den

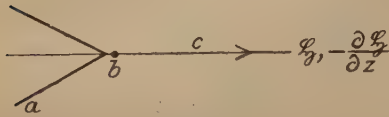


Fig. 2.

ganzen Querschnitt des Strahls konstant gesetzt werden kann, und rechnen wir zunächst mit einer für alle Atome gleichen Geschwindigkeit, so wird die Kraft \mathfrak{K} und die Ablenkung s

für alle Atome mit gleichem m_z die gleiche sein. Betrachten wir wie am Anfang einquantige Atome, für die $|\mathfrak{J}| = h/2\pi$ ist, so ist

$$|m| = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{h}{2\pi}.$$

Nach der Quantentheorie kann \mathfrak{J}_z nur $\pm h/2\pi$, also m_z nur $\pm \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{h}{2\pi}$ sein. In diesem Falle wird also der Fleck auf der Auffangplatte in zwei aufgespalten, deren jeder die gleiche Größe und die halbe Intensität wie der ursprüngliche Fleck hat. Für ein n -quantiges Atom müßten zweimal n (bei konstantem $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ äquidistante) Flecke entstehen. Läßt man die Voraussetzung der für alle Atome gleichen Geschwindigkeit fallen, so führt die Berücksichtigung der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung zu dem Resultat, daß die beiden Flecke breiter und verwaschener werden. Auf jeden Fall muß aber, falls nur die Ablenkung der Atome mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit größer ist als der Radius des Atomstrahlquerschnittes, am Orte des ursprünglichen Fleckes ein Minimum entstehen. Genau das entgegengesetzte ergibt sich nach der Auffassung der klassischen Theorie. Hier kann m_z beliebige Werte zwischen Null und dem quantentheoretischen Wert $|m| = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{h}{2\pi}$ annehmen. Bezeichnen wir den Winkel zwischen m und \mathfrak{H} mit ϑ , so ist $m_z = |m| \cos \vartheta$. Nun ist die Zahl der Atome, für die ϑ einen bestimmten Wert hat, proportional $\sin \vartheta$. Die Zahl dieser Atome hat also ein Maximum für $\vartheta = \pi/2$, d. h. $m_z = 0$ und die Ablenkung Null. Nach der klassischen Theorie kommen also für jede Geschwindigkeit alle möglichen Ablenkungen zwischen Null und der quantentheoretisch berechneten vor, und es ist für jede Geschwindigkeit die Zahl der Atome mit einer bestimmten Ablenkung um so größer, je kleiner die Ablenkung ist. Der Fleck auf der Auffangplatte wird im

Magnetfeld nur verbreitert, behält aber stets das Maximum der Intensität an der Stelle des ursprünglichen Fleckes. Somit ergibt der Versuch, falls seine Ausführung gelingt, eine eindeutige Entscheidung zwischen quantentheoretischer und klassischer Auffassung.

Um die Durchführbarkeit des Versuches beurteilen zu können, wollen wir noch die unter den experimentell herstellbaren Bedingungen zu erwartende Größe der Ablenkung abschätzen. Wir wollen dazu $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ nicht nur über den Querschnitt, sondern auch über die ganze Länge l des Atomstrahles konstant setzen, was um so eher erlaubt sein wird, als sich leider zeigen wird, daß die Ablenkung sehr klein ist. Ferner setzen wir $|m_s| = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \frac{h}{2\pi}$, d. h. wir berechnen die quantentheoretische Ablenkung, die uns, wie wir gesehen haben, gleichzeitig die maximale Ablenkung im klassischen Falle gibt. Dann ist die konstante, auf ein Atom während seiner Flugdauer wirkende Kraft $\mathfrak{R} = |m| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ und, falls μ die Masse des Atoms ist, seine Beschleunigung:

$$g = \frac{\mathfrak{R}}{\mu} = \frac{|m|}{\mu} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}.$$

Ist t die Flugdauer, v die Geschwindigkeit eines Atoms, so ist seine Ablenkung:

$$s = \frac{1}{2} g t^2 = \frac{1}{2} g \frac{l^2}{v^2} = \frac{1}{2} \frac{|m|}{\mu} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \frac{l^2}{v^2}.$$

Bezeichnen wir mit N die Zahl der Moleküle im Mol, mit $M = \mu N$ das Atomgewicht und mit $M = |m| N = 5600$ CGS Einheiten das Bohrsche Magneton, so wird:

$$s = \frac{M}{2 M v^2} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} l^2.$$

Wählen wir jetzt für v^2 das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, so wird $M v^2 = 3 R T$ (R Gaskonstante, T absolute Temperatur) und es ergibt sich schließlich:

$$s = \frac{M}{6 R} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \frac{l^2}{T} = 1,12 \cdot 10^{-5} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} \frac{l^2}{T} \text{ cm.}$$

Setzen wir z. B. $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z} = 10^4$ Gauß pro Zentimeter, $l = 3,3$ cm und $T = 1000^\circ$, so wird $s = 1,12 \cdot 10^{-3}$ cm, d. h. $\frac{1}{100}$ mm.

Frankfurt a. M., August 1921. Institut für theoretische Physik.

Zur experimentellen Entscheidung der Frage der Radioaktivität aller Elemente. II.

Von G. Hoffmann in Königsberg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. September 1921.)

1. Unter dem gleichen Titel wurde in einer Annalenarbeit¹⁾ vor einem Jahre über eine empfindliche Methode berichtet, die gestattet, radioaktive Messungen zu machen in einem Gebiet, wo die Maximal-effekte von einer Größe sind, die bei den üblichen radioaktiven Messungen als Restaktivität und kleine Korrekptionsgröße behandelt wird. Von diesem Standpunkt gesehen, ist jedes Stück Metall, das längere Zeit an der freien Luft gelegen hat, als hochaktiv zu betrachten, dessen Aktivität aber durch Schaben und Ätzen weitgehend herabgesetzt werden kann. Aber auch das gereinigte Metallstück strahlt. Geht diese Strahlung aus von Spuren der bekannten Radioelemente, die dem Metall beigemengt sind, oder zeigt der Körper selbst Aktivität? Soweit es sich um α -Strahlung handelt, gab meine Methode, die die Ionisation des einzelnen α -Teilchens zu messen gestattet, eine Unterscheidungsmöglichkeit, weil die bekannten α -Strahler die α -Teilchen mit einer für sie charakteristischen Reichweite und bestimmter Ionenerzeugung aussenden. Macht man bestimmte Annahmen über die Verteilung dieser Radioelemente — Oberflächenbelag, gleichmäßige Beimengung usw. —, so läßt sich ihre Wirksamkeit vorausberechnen. Dies ist in der angegebenen Arbeit geschehen. Es möge nun eine genügend große Zahl von Einzelionisationen, die von α -Teilchen des zu untersuchenden Probestückes erzeugt sind, beobachtet und die beobachteten Ionenmengen in Größenklassen eingeordnet werden. Stimmt diese Einordnung, die am übersichtlichsten graphisch veranschaulicht wird, mit einer Verteilung, wie sie der Theorie nach durch die bekannten Radioelemente hervorgerufen werden kann, überein, so ist kein Grund, die Aktivität als nicht durch Beimengungen entstanden anzusehen. Wohl aber ist der Schluß auf Eigenaktivität oder Aktivität neuer Art berechtigt, wenn sich Abweichungen zeigen.

Derartige Abweichungen haben sich bei einer von mir sorgfältig untersuchten Platinschale gezeigt.

Ich würde diese Messungen noch nicht publizieren, wenn ich nicht überzeugt wäre, daß entscheidende Kontrollmessungen und Weiter-

¹⁾ G. Hoffmann, Ann.^od. Phys. **62**, 738, 1920.

führung der ganzen Angelegenheit recht erhebliche chemische Mittel erfordern, wie sie mir zurzeit noch nicht zur Verfügung stehen. Wegen der allgemeinen Bedeutung der Beobachtung hielt ich daher eine zu weit gehende Skepsis dem weiteren Ausbau der Methode für schädlich. Die Durchführbarkeit der Methode ist zum mindesten erwiesen.

2. Die Beobachtungen wurden in einer großen aus Messingblech hergestellten Trommel von 40 Liter Inhalt ausgeführt. Die Abdichtung des Deckels wurde durch einen Paraffinring bewirkt (vgl. Fig. 1), dessen Paraffin beim Öffnen des Deckels durch ein angelötetes Dampfrohr geschmolzen wurde. Die an Erde liegende Trommel war dem Elektrometer aufgesetzt. Zum Instrument führte eine aus 0,5 mm dickem Kupferdraht bestehende Auffangelektrode, die oben in einer kleinen Schleife endete. Der eigentliche Ionisationsraum wurde durch drei Kupferdrahtringe (0,5 mm Dicke, 8 cm Durchmesser), die zueinander senkrecht standen und an Spannung lagen, gebildet. Der untere Teil der Auffangelektrode

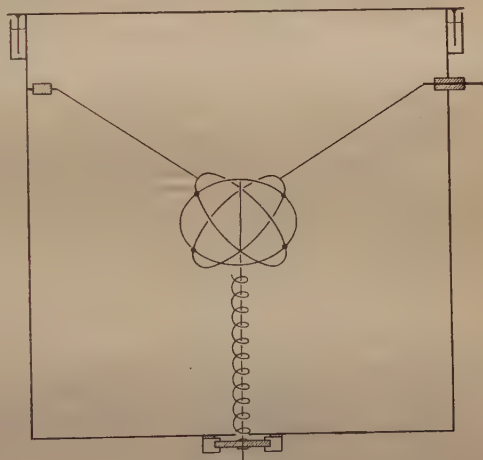


Fig. 1.

war durch eine Spirale aus dem gleichen Kupferdraht, die an Erde lag, geschirmt. Dadurch, daß der Ionisationsraum nur durch Drahtgebilde begrenzt war, war erreicht, daß α -Teilchen, deren Ionisation zur Beobachtung gelangte, entweder von den Drähten, oder aus der Gasfüllung des Raumes stammen mußten; die Strahlung der Messingtrommel war wegen des Abstandes unwirksam. Die Elektrometerbewegung wurde photographisch registriert. Wegen der weiteren Einzelheiten der Anordnung — Eichung des Instrumentes auf Ladungen usw. — muß auf frühere Publikationen verwiesen werden.

Wurde die eben beschriebene Versuchsanordnung auf Aktivität untersucht, so ergab sich, wenn die Drähte alle frisch abgeätzt waren, dann in kochendem destillierten Wasser gebadet und schnell in die Trommel gebracht wurden, die schon vorher mit Kohlensäure aus einer Bombe gefüllt war, nach Abschluß der Trommel und gründlicher

Durchspülung mit Kohlensäure eine Stundenaktivität von der Größe 0,3 bis 0,5, d. h. in einer Beobachtungszeit von vier bis sechs Stunden wurden zwei bis drei α -Teilchen registriert, also weniger als ein α -Teilchen in der Stunde. Dieser sehr kleine Rest von α -Aktivität, der wohl auch auf Konto der Drähte gesetzt werden muß, zeigt, daß die der Bombe entnommene Kohlensäure sehr aktivitätsfrei ist. Diese kleinen Aktivitäten bleiben jedoch nur bestehen, wenn die Trommel öfters ausgespült wird. Sonst steigt die Aktivität im Laufe von Tagen auf den fünf- bis zehnfachen Betrag, was wohl auf Emanationsentwicklung aus der Trommelwandung zurückzuführen ist; die Aktivität läßt sich wenigstens durch Spülung wieder weitgehend beseitigen.

3. In diesen von α -Aktivität möglichst befreiten Raum wurden die zu untersuchenden Körper gebracht. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu demonstrieren, sei zunächst über Messungen mit einer Kupferplatte berichtet, die mit einem Uranüberzug versehen war. Die Stundenaktivität der wenige Quadratzentimeter großen abgeätzten Kupferplatte erwies sich kleiner als eins. Es wurde nun ein Tropfen einer Uranylratrlösung auf der Platte verdampft, deren Konzentration von 60 mg Uransalz im Liter so abgeglichen war, daß ein Tropfen der Pipette gerade $\frac{1}{1000}$ mg Uran enthielt. Da ein Gramm Uran in einer Sekunde 23000 α -Teilchen aussendet (nach Meyer-Schweidler, Radioaktivität, S. 293), so ist von einem Präparat von $\frac{1}{1000}$ mg eine Strahlung zu erwarten von 0,012 Teilchen einseitig pro Sekunde, folglich von 42 Teilchen in der Stunde. Die sich aus den beiden in 110 bzw. 92 Beobachtungsminuten aufgenommenen Registrierungen ergebenden Ionenmengenverteilungen mit dieser Uranplatte im Apparat sind in der Tabelle unter Nr. 1 und 3 zusammengestellt. Die einzelnen Größenklassen unterscheiden sich voneinander um Stufen von 10000 Ionen. Offenbar zeigen die Registrierungen, daß α -Ionisationen von der Ionenmenge der Klasse 12 (120000 Ionen) in der Tabelle am häufigsten auftreten. Vergleicht man damit die maximalen Ionenzahlen, die aus anderen Messungen folgen: für Uran I 120000 Ionen, für Uran II 137000 Ionen, im Mittel 129000 Ionen, so zeigt sich im wesentlichen Übereinstimmung. Die Registrierungen sind ausgeführt mit +480 Volt an den Kupferringen und an der Uranplatte. Bei dieser Spannung kommen fast alle Ionen zu Abscheidung; bei genauerer Berücksichtigung der Verteilung und Berücksichtigung, daß in Kohlensäure die Ionenmengen 1 Proz. höher liegen als in Luft, für die die oben angeführten Zahlen gelten, ergibt sich eine Sättigung von über 95 Proz. Die in der Tabelle unter Nr. 2 aufgeführte Registrierung bezieht sich ebenfalls auf die Uranplatte, als Spannung war aber nur

Ionenmengen-Verteilung.

1. Kupferplatte mit $\frac{1}{1000}$ mg Uran.

Nummer	Größenklasse der Ionenmengen (Einheit = 10000 Ionen).															
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	—	—	1	2	1	1	1	2	9	14	6	3	—	—	—	—
2	1	2	1	3	6	8	15	11	3	—	—	1	—	—	2	—
3	—	—	1	2	3	3	4	6	6	17	7	5	—	—	—	1

2. Platinschale.

Nummer	Größenklasse der Ionenmengen (Einheit = 10000 Ionen).																					
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	—	2	3	3	—	2	1	2	1	4	1	3	3	—	—	—	—	1	—	—	—	1
2	—	3	3	3	—	2	1	—	1	—	—	4	4	—	2	3	2	—	—	—	—	—
3	—	1	1	1	1	3	1	2	4	2	4	2	1	2	1	1	—	1	—	—	—	—
4	1	1	—	1	1	1	4	2	2	2	1	4	3	5	1	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	1	1	—	2	1	—	—	2	1	5	4	1	1	—	—	—	1	—	—	—
6	—	1	—	—	—	2	3	1	2	3	2	5	2	1	1	—	1	—	—	—	—	—
Summe 1—6	3	8	8	12	11	11	10	8	9	12	15	22	15	5	7	2	2	2	1	—	—	1
7	—	2	1	2	2	2	1	—	1	2	—	—	2	3	—	—	—	—	—	—	—	1
8	—	1	3	2	3	5	2	2	2	4	1	3	1	3	3	1	—	—	—	—	—	—
9	—	—	1	1	2	5	6	7	2	1	6	6	7	3	4	1	—	—	1	1	—	—
10	—	1	1	2	2	2	4	—	3	7	5	6	3	4	3	—	—	2	—	1	1	—
11	—	2	4	9	4	7	6	4	6	4	6	5	4	6	3	3	—	2	1	—	—	—
Summe 1—11	3	14	18	29	27	33	30	16	22	35	38	45	28	25	17	7	2	6	3	3	2	2
12	—	2	4	4	8	3	5	1	3	9	3	2	5	4	1	1	1	1	1	1	—	1
13	—	—	1	4	1	1	1	2	4	1	2	3	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
14	1	2	10	8	6	4	1	3	2	7	1	3	3	2	2	1	—	2	—	—	—	—
15	1	4	6	4	6	7	5	3	2	2	4	3	3	2	1	1	—	—	—	—	—	—
16	—	—	6	5	12	5	7	3	5	3	2	6	2	—	5	3	1	1	—	2	—	—
17	3	6	6	8	5	6	4	2	1	5	6	2	6	1	3	—	—	—	—	—	—	2
Summe 1—17	8	28	51	62	65	59	53	30	39	57	57	62	49	35	27	12	4	10	4	6	2	5

+ 80 Volt angelegt. Daher ist das Intervall der Größenklasse 9 bevorzugt, das Maximum ist um 25 Proz. verschoben, die Sättigung liegt unter 80 Proz. Die Stundenaktivität ergibt sich unabhängig von der Spannung zu etwa 34 Stößen in der Stunde, was mit der aus der benutzten Uranmenge berechneten voraussichtlichen Stoßzahl den Umständen entsprechend gut übereinstimmt. An der Hand der nach den

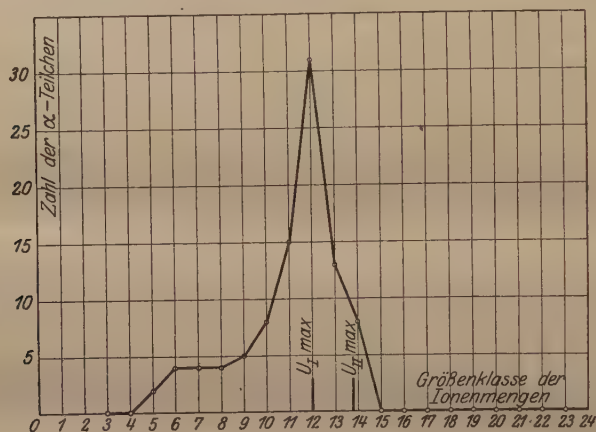


Fig. 2. Ionenmengenverteilung $\frac{1}{1000}$ mg Uran an Cu-Platte. + 480 Volt.

Registrierungen 1 und 3 gezeichneten Verteilungskurve (Fig. 2) der Ionenmengen würde man sehr wohl auf einen Uranbelag des Probestückes schließen können.

4. Die Messungen an Platin beziehen sich auf eine Schale von 38 qcm Oberfläche, die mit einem Drahthalter so in den Ionisationsraum hineingebracht werden konnte, daß sie ihn teilweise begrenzte. Auch die Schale wurde mit an Spannung gelegt, die durchweg auf 480 Volt gehalten wurde. Die zur Sicherung des Resultates sehr zahlreichen Registrierungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Es wurden im ganzen 729 Ionenmengen in 2979 Beobachtungsminuten registriert. Die Stundenaktivität ergibt sich demgemäß für die ganze Schale zu 14,6, für den Quadratcentimeter Oberfläche zu 0,39. Die Ionenmengenverteilungskurve in Fig. 3 ergibt nun ein eigentümliches Bild. Schon die aus den ersten sechs Registrierungen gebildete Kurve zeigt zwei ausgeprägte Häufungsstellen, und dieses Bild wird durch Hinzunahme weiterer fünf Registrierungen und dann weiterer sechs Registrierungen beträchtlich verstärkt. Zur Meßtechnik der Ionenmengen ist zu sagen, daß die Elektrometerempfindlichkeit für alle Registrierungen konstant war und etwa 1 mm auf dem Registrierpapier 11000 Ionen entsprach. Die Empfindlichkeit war aber nicht

über den ganzen benutzten Bereich völlig konstant, und es war daher auf Grund der Eichungen ein Maßstab hergestellt, der unmittelbar an jeder Stelle aus der Größe der Elektrometerbewegung die Ionenmengen abzulesen gestattete. Die Angaben in den beiden niedrigsten Größenklassen sind nicht genau, da hier gelegentliche Rauigkeiten der vom Elektrometer gezeichneten Kurve zu sehr ins Gewicht fallen.

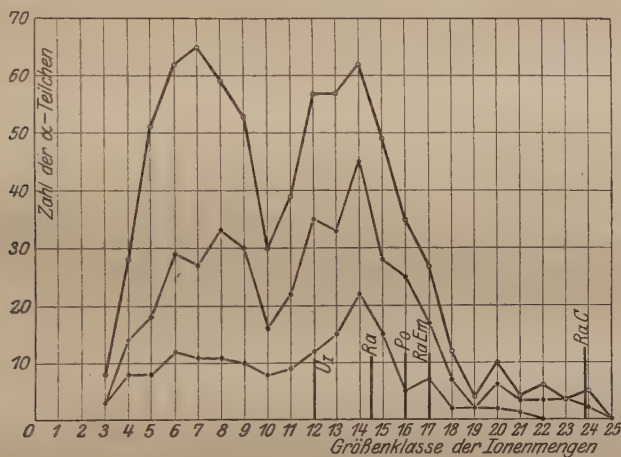


Fig. 3. Ionenmengenverteilung Platinschale. + 480 Volt.

5. Die Platinkurve mit den doppelten Gipfeln würde zu folgender Deutung führen: das Platin enthält Beimengungen von bekannten Radioelementen, die, gleichmäßig in der Masse verteilt, α -Strahlen aller Reichweiten veranlassen, hierzu kommt ein radioaktiver Oberflächenbelag von bekannten Radioelementen, ihm entspricht der zweite Gipfel, während der erste Gipfel eine Häufigkeit von α -Teilchen sehr kurzer Reichweite anzeigt, die als neuartige Erscheinung anzusprechen ist.

Man könnte annehmen, daß etwa die besonderen Feldverhältnisse, mangelhafte Sättigung die Einsattelung der Kurve hervorgerufen hätten. Eine Reihe von Kontrollregistrierungen mit einer der Platinschale ganz ähnlich geformten Kupferschale unter sonst ganz identischen Verhältnissen gab jedoch ein Resultat, das von einer stärkeren Einsattelung keine Anzeichen enthielt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Königsberg, Physikal. Inst. d. Universität, 1. September 1921.

Die reversible magnetische Permeabilität des Eisens bei hohen Frequenzen ¹⁾.

Von R. Urbschat in Königsberg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1921.)

Vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung über das Verhalten der reversiblen Permeabilität bei hohen Frequenzen, die Gegenstand einer vor vier Jahren erschienenen Dissertation war ²⁾.

Es hatte sich gezeigt, daß eine Abnahme der reversiblen Permeabilität μ_r bis zu 10^6 Perioden nicht erfolgt. Die Messungen waren bei 50, 630 und $\frac{1}{2} \cdot 10^6$ Perioden angestellt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, den Verlauf von μ_r bei noch höheren Wechseln zu verfolgen. Dies ist bis zu Wellenlängen von 30 m. herunter ($= 10^7$ Perioden) geschehen.

Zur Untersuchung wurde noch dünnerer Eisendraht verwendet als bei den ersten Messungen durch Erhardt. Zunächst ist auch dieses Versuchsobjekt bei Niederfrequenz (Summerton) gemessen worden.

Die Messungen bei Hochfrequenz ($\lambda = 600$ bis $\lambda = 30$ m) wurden in Resonanzkreisen angestellt, die erregt wurden durch ungedämpfte Schwingungen von einem Röhrengenerator. Es wurden die Resonanzkurven des Eisenringes bei verschiedenen Frequenzen gemessen und aus diesen die Induktivitäten und damit μ_r nach Formeln berechnet, die in folgendem angegeben werden. Die reversible Permeabilität hat auch in diesem Meßbereich, also bis zu $n = 6 \cdot 10^7$ Perioden pro Sekunde, keine als reell zu deutende Abnahme erfahren. Ebenso wenig zeigte sich eine „magnetische Leitfähigkeit“ im Sinne der Herren Arkadijew und Gans, d. h. ein zeitliches Zurückbleiben der Magnetisierungsänderung hinter der Kraft.

Versuchsanordnung, Objekt und Meßmethode bei Niederfrequenz. Während von Erhardt die Werte von μ_r an verschiedenen Stellen der Hysteresiskurve gemessen wurden, wurde hier stets

¹⁾ Auszug aus der Dissertation Königsberg.

²⁾ Erhardt, Die magnetische reversible Permeabilität bei hohen Frequenzen. Diss. Königsberg 1917, Abdruck der Arbeit in den Ann. d. Phys. 54, 41 ff., 1917; kurzer Auszug auch in der Phys. ZS. 17, 552, 1916 von Prof. Kaufmann mitgeteilt.

nur der Wert im unmagnetischen Zustand beobachtet. Es ist also, wenn die Messung bei genügend kleinem Stromwert ausgeführt wird¹⁾,

$$\mu_r = \frac{l L}{4 \pi N^2 q}$$

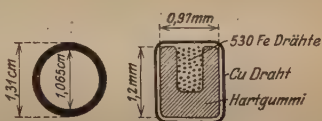
Hier bedeutet: l den mittleren Umfang des Ringes, N dessen Windungszahl, q seinen Eisenquerschnitt und L die unter Einwirkung des kleinen Meßstromes bestimmte Induktivität; wenn z die aufgebrauchte Zahl der Eisenwindungen bezeichnet, $q = z r^2 \pi$ wird, so ist

$$\mu r^2 = \frac{l \cdot L}{4 \pi^2 N^2 z} \quad (1)$$

Gemessen wurde L , das nach dieser Gleichung μr^2 ergibt. Um gewisse Korrekturen (s. w. u. S. 265) berechnen zu können, mußte die Kapazität zwischen dem Eisen und der Bewicklung klein und ungefähr berechenbar sein. Deshalb wurde ein Hartgummiring von rechteckigem Querschnitt hergestellt, der auf seiner Außenseite mit einer rechteckigen Vertiefung versehen war, in die 530 Windungen Eisenhaardraht von 0,0199 mm Durchmesser hinein- gewickelt wurden. Die Eisendräh- te waren durch einen dünnen Schellack- überzug voneinander isoliert, indem beim Aufbringen der Draht langsam durch eine solche Lösung hindurch- gezogen wurde. Die Dimensionen des Hartgummiringes sind aus nebenstehender Fig. 1 (in natürlicher Größe) zu ersehen.

Die aufgebrauchte Bewicklung bestand aus einer Lage von zwei parallel geschalteten, 0,1 mm dicken Kupferdrähten; die Drahtlänge betrug zweimal 45,5 cm, der Widerstand 0,55 Ohm. Um die Induk- tivität der Bewicklung ohne Eisen zu bestimmen, wurde ein genau gleichdimensionierter Hartgummiring ebenso bewickelt. Die fertigen Ringe wurden zum Schutz in Wachs eingeschmolzen. Kurze angelötete Drahtenden dienten zur Verbindung mit dem übrigen Stromkreis.

Die Meßanordnung für Niederfrequenz war eine spezialisierte „Anderson-Schaltung“²⁾, die selbst bei kleinsten Induktivitäten und sehr geringen Meßströmen große Genauigkeit ergab. Zur Vergrößerung der Empfindlichkeit wurde im Telephonzweig ein Zweiröhrenverstärker eingeschaltet. Bezüglich aller Einzelheiten der Schaltung muß auf die



Nat. Größe. Querschnitt 10 × 10 vergr.

Fig. 1. Eisenring.

¹⁾ Erhardt, Formel (4), S. 41 (Annalenabdruck).

²⁾ Orlich, Kapazität und Induktivität, S. 257 ff. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1909.

Dissertation verwiesen werden. Die Meßgenauigkeit beträgt bei den eisenfreien Objekten etwa ± 5 cm.

Z. B. wurde für den eisenfreien Ring gemessen $L = 550$ cm, gegen 545 cm aus Drahtlänge und mittlerem Umfang berechnet. Für den Eisenring mußte wegen der Definition von μ_r mit erheblich geringerem Meßstrom gearbeitet werden, so daß der Wert der Selbstinduktion desselben $L = 2840$ cm bzw. der von Eisen selbst herrührende Bruchteil $2840 - 550 = 2290$ cm höchstens auf 1 bis 2 Proz. sicher ist. Hieraus ergibt sich nach Formel (1)

$$\mu r^2 = \frac{1,19 \pi \cdot 2290}{4 \pi^2 \cdot 94^2 \cdot 530} = 0,462 \cdot 10^{-4}, \text{ also da } r = 0,000\,995'' \text{ cm}$$

$$\mu = 46,5.$$

Es wurden ferner noch zum Zwecke der weiter unten folgenden Hochfrequenzmessungen die Induktivitäten dreier eisenfreier, mit Dolezalek-Litze bewickelter Toroide gemessen, nämlich

$$L' = 3470 \text{ cm } (w' = 0,212 \text{ Ohm})$$

$$L'' = 2650 \text{ '' } (w'' = 0,198 \text{ '' })$$

$$L''' = 2790 \text{ '' } (w''' = 0,182 \text{ '' })$$

(Es ergab sich als unbedingt notwendig, für die hier angewandte „Substitutionsmethode“ die auswechselbaren Normalien „streuungsfrei“ und dadurch also auch „koppelungsfrei“ herzustellen, damit die Vermehrung oder Verminderung der Gesamtinduktivität des Kreises wirklich gleich der zu- oder abgeschalteten Induktivität war. Durch die Toroidform war dieser Bedingung genügt. Zugleich hatten diese Körper eine äußerst geringe Eigenkapazität.)

Messung bei Hochfrequenz. Das allgemeine Meßprinzip war folgendes: Mittels eines Röhrengenerators wurden ungedämpfte Schwingungen erzeugt, die auf einen lose gekoppelten Resonanzkreis einwirkten. Die bei Variation der Kapazität C in diesem Kreise entstehende „Resonanzkurve“ wurde mittels eines lose gekoppelten, aperiodischen Detektorkreises (Fe-Constantan-Thermoelement und Spiegelgalvanometer) gemessen. Die Fig. 2a u. b zeigen die schematischen Anordnungen für lange Wellen > 100 m und für kurze Wellen (60 und 30 m). Im letzten Falle besteht der primäre Schwingungskreis lediglich aus den beiden Spulen L_a und L_g sowie der gegenseitigen Kapazität zwischen Gitter und Anode der Röhre, während bei längeren Wellen noch der Drehkondensator C_a hierzu parallel geschaltet ist.

Im Resonanzkreise setzt sich die Induktivität zusammen aus derjenigen des festen Drahtsystems L_s und der mittels Hg-Kontakte bei L zuschaltbaren L, L', L'', L''' vom Eisenring bzw. Vergleichstoroiden.

Die Kapazität besteht bei den langen Wellen aus einer passenden Anzahl von Plattenkondensatoren („Minosplattenverdichter“ von Schott & Gen.) von je 4000 cm und einem Drehkondensator; bei den kurzen Wellen aus zwei in Reihe geschalteten und auf einer gemeinsamen

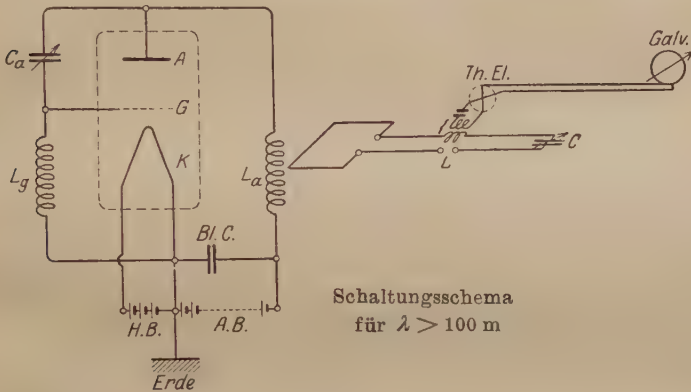


Fig. 2 a.

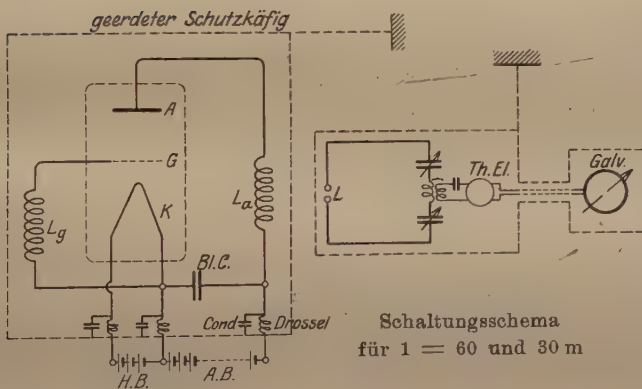


Fig. 2 b.

Achse montierten Drehkondensatoren; die hier erreichte völlige Symmetrie der ganzen Anordnung war notwendige Bedingung für störungsfreies Arbeiten.

Die Messung von L , L_s und λ gestaltete sich folgendermaßen: Es seien bei konstant gehaltenem Schwingungskreis die Resonanzkapazitäten C , C' und C'' für eingeschaltete L , L' und L'' gefunden, so muß sein

$$(L_s + L) \cdot C = (L_s + L') \cdot C' = (L_s + L'') \cdot C'' = \lambda^2 / 4 \pi^2, \quad (2)$$

also drei Gleichungen für L , L_s und λ . Die Genauigkeit der Bestimmung von L wird ersichtlich um so größer, je kleiner L_s . Die Kapazitäten brauchen nur relativ richtig zu sein, ihr Absolutwert geht dagegen in die Bestimmung von λ ein. Zur Probe wurde stets auch noch L''' eingeschaltet, dann mußte noch $(L_s + L') \cdot C' = (L_s + L''') \cdot C'''$ sein. Für den eisenfreien Ring ergab sich in gleicher Weise gemessen 530 cm gegen 550 cm mit Summerstrom, also 20 cm weniger. Es entspricht dies genügend genau der halben Drahtlänge ($1/2 \cdot 45$ cm), um welchen Betrag L infolge Hauteffekts bei schnellen Schwingungen abnehmen muß. Es wurden ferner für jede Wellenlänge vollständige Resonanzkurven bei Einschaltung von L' oder L'' und L aufgenommen; die Differenz der Resonanzbreiten läßt sich vergleichen mit derjenigen, die sich in bekannter Weise aus dem Wirbelstromeinfluß unter Annahme von konstantem μ_r und Abwesenheit zeitlichen Nachbleibens der Magnetisierung berechnen ließ.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Resultate¹⁾.

λ_m	L_ω	β	β''	w'_ω Ohm	$\kappa^2/\omega \cdot 10^8$	$\mu_\omega r^2$	1	
							beob.	ber.
∞	[2290]	—	—	—	—	—	—	—
600	2250	—	—	—	—	—	1	1
300	2250	—	—	—	—	—	1	1
200	2250	—	—	—	—	—	1	1
118,5	2250	0,0840	0,0320	3,26	0,57	$0,42 \cdot 10^{-4}$	0,99	1,003
102,5	2240	0,1025	0,0347	4,30	0,56	$0,41 \cdot 10^{-4}$	0,99	1,003
59,3	2180	0,120	0,0230	12,01	0,556	$0,41 \cdot 10^{-4}$	1,002	1,01
30,2	1935	0,196	0,0234	39,4	0,586	$0,43 \cdot 10^{-4}$	1,05	1,045

Hierin bedeuten β und β'' die „Halbwertbreiten“ der Resonanzkurven bei eingeschaltetem Eisenring bzw. Toroid II und w'_ω den „äquivalenten Widerstand“ des Eisenringes bei der Frequenz ω , d. h. der Widerstand, der der Wicklung hinzugefügt werden müßte, um die gleiche Dämpfung hervorzubringen, wie die von Wirbelströmen im Eisen herrührende. L_ω ist der vom Eisen herrührende Anteil der Induktivität. Über die Bedeutung von κ^2/ω siehe weiter unten.

Theoretisches.

1. Korrekturen. Die einzelnen Teile des Resonanzkreises sind nicht ganz frei von Kapazität, die bei den Messungen in geeigneter Weise berücksichtigt werden muß. Ist γ die Kapazität zwischen Ring-

¹⁾ Vollständige Protokolle in der Dissertation.

wicklung und Eisenkern, L' die gemessene Induktivität des Ringes¹⁾, so ist angenähert die wahre Induktivität²⁾

$$L = L' \left(1 + \frac{\omega^2 L' \gamma}{12} \right).$$

Ist ferner der wahre Widerstand der Wicklung w , so zeigt sie infolge der Kapazitätswirkung in der Resonanzkurve einen vergrößerten Scheinwiderstand³⁾

$$w' = w \left(1 + \frac{L' \gamma \omega^2}{6} \right).$$

Diese Korrektur beträgt etwa $\frac{1}{2}$ Proz. bei 60 m Wellenlänge, 2 Proz. bei $\lambda = 30$ m und ist in der obigen Tabelle schon berücksichtigt.

Die verteilte Kapazität des übrigen Resonanzkreises bewirkt ebenfalls eine Korrektur für L_s und C , die jedoch wegen ihrer Kleinheit hier nicht in Betracht kommt.

2. Einfluß der Wirbelströme. Schreibt man den „magnetischen Widerstand“ des Eisens gleich $w_m = \frac{l}{q \cdot \mu}$, so kann man an Stelle von Gleichung (1) setzen

$$L_0 = \frac{4 \pi N^2}{w_m}, \quad (3)$$

wobei der Index 0 die Schwingungsfrequenz 0 andeutet. Für schnelle Schwingungen erhält man statt dessen nach Zenneck³⁾

$$L_\omega = \frac{L_0}{A \left(1 + \frac{B^2}{A^2} \right)} = L_0 \cdot F \quad (4)$$

und außerdem erscheint der Widerstand der Wicklung vermehrt um den Betrag

$$w'_\omega = L_0 \omega \frac{B}{A^2 \left(1 + \frac{B^2}{A^2} \right)} = L_0 \omega A. \quad (5)$$

Hierin sind A und B zwei bei Zenneck⁴⁾ berechnete und tabellierte Funktionen, die nur von dem Parameter

$$\kappa = \sqrt{\frac{\pi}{2} \omega \sigma \mu_\omega r^2} \quad (6)$$

abhängen. Hierin ist σ die Leitfähigkeit, μ_ω die wahre Permeabilität bei der Frequenz ω und r der Radius der Eisendrähte.

1) L' hat hier eine andere Bedeutung als auf S. 263 f.

2) Über die Ableitung dieser Formeln vgl. die Dissertation.

3) Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen.

4) Ebenda Tab. V.

Für $\kappa \ll 1$ ist $A = 1 + \kappa^4/3$ und $B = \kappa^2$ zu setzen. Die Größe

$$\Gamma = \frac{L\omega}{L_0} \quad (7)$$

ist direkt beobachtbar. Dagegen ist

$$A = \frac{w'_\omega}{L_0 \omega} \quad (8)$$

aus der Resonanzkurve zu errechnen.

Ist nämlich $w + w'$ der scheinbare Gesamtwiderstand des Resonanzkreises, C_r die Resonanzkapazität, N der zur Kapazität C , und N_r der zur Resonanzkapazität C_r gehörige Ausschlag und c die Lichtgeschwindigkeit, so gilt:

$$\begin{aligned} w + w'_\omega &= \left| \frac{c^2}{\omega} \left(\frac{1}{C_r} - \frac{1}{C} \right) \right| \sqrt{\frac{N}{N_r - N}} \\ &= \frac{c^2}{\omega C_r} \left| \left(1 - \frac{C_r}{C} \right) \right| \sqrt{\frac{N}{N_r - N}} = \frac{\beta \cdot c^2}{\omega C_r}. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Größe β ist in obiger Tabelle angegeben; sie wurde stets aus sechs bis sieben Punkten der Resonanzkurven bestimmt und das Mittel der gut übereinstimmenden Werte genommen.

Der Widerstand w der Drähte des Resonanzkreises wurde wegen der Hautwirkung für jede Welle mittels der Toroide besonders bestimmt. Um nämlich aus (8) w'_ω zu berechnen, muß der Widerstand w der Drähte bei der Frequenz ω bekannt sein. Dieser wurde bestimmt, indem der Eisenring durch das eisenfreie Toroid II von bekanntem (wegen der Litzenbewicklung von der Frequenz unabhängigen) Widerstand ersetzt und die Resonanzbreite β'' bestimmt wurde. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist $\beta'' \ll \beta$, hat also nur die Bedeutung einer Korrektur. Aus den so ermittelten Γ und A erhält man dann A und B als

$$A = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + A^2} \quad (10)$$

$$B = \frac{A}{\Gamma^2 + A^2} \quad (11)$$

und schließlich κ aus den Zenneckschen Kurven.

Da die Berechnung von B die genauere ist, so wurde κ nur aus B bestimmt und sodann das zugehörige A mit dem beobachteten verglichen. Nach (6) ist

$$\mu_\omega r^2 = \frac{\kappa^2}{\omega} \frac{2}{\pi \sigma}. \quad (12)$$

Wie die Tabelle zeigt, ist κ^2/ω von ω unabhängig, also ist auch $\mu_\omega = \mu_0$ unabhängig von der Frequenz. Sowohl die Abnahme

von L_ω , als auch die zunehmende Resonanzbreite sind restlos auf die Wirkung der Wirbelströme zurückzuführen. Der Unterschied zwischen L_ω für $\lambda = 600$ m und $\lambda = \infty$ von 40 cm fällt innerhalb der Beobachtungsfehler der Niederfrequenzmessung (vgl. S. 263). Die gute Übereinstimmung mit der Theorie bis zu $\lambda = 30$ m zeigt auch, daß ein zeitliches Zurückbleiben der Magnetisierung (magnetische Leitfähigkeit) in diesem Bereich noch nicht bemerkbar ist. Dies stimmt durchaus überein mit den Ergebnissen einer nach Abschluß dieser Messungen erschienenen Arbeit von Gans und Loyarte¹⁾, nach der ein solches Zurückbleiben erst bei viel höheren Frequenzen merklich wird.

Die Erhardtschen Rechnungen, die die Dämpfung mit einem solchen zeitlichen Zurückbleiben in Zusammenhang bringen, beruhen auf irrümlicher Unterschätzung des Wirbelstromeinflusses.

Die Arbeit ist ausgeführt im Institut für Experimentalphysik in Königsberg. Herrn Prof. W. Kaufmann gebührt mein Dank für die stete Anteilnahme und Unterstützung, die er mir gütigst hat zuteil werden lassen.

Ein Teil der Mittel zu dieser Arbeit entstammt einer Zuwendung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik an das Institut für Experimentalphysik in Königsberg.

Königsberg i. Pr., Institut f. Experimentalphysik, August 1921.

¹⁾ Ann. d. Phys. **64**, 209 ff., 1921.

Zur Frage über die Struktur des Atomkernes.

Von O. Chwolson in Petersburg.

(Eingegangen am 8. Oktober 1921.)

Einleitung.

Die nachfolgenden Zeilen haben lediglich den Zweck, ganz allgemein auf eine Richtung hinzuweisen, in welcher es vielleicht nicht hoffnungslos wäre, die Lösung der Strukturfrage des Atomkernes zu suchen. Im ersten Teil ist diese Richtung angegeben; im zweiten Teil habe ich versuchsweise einen in dieser Richtung verlaufenden Weg betreten. Es wird sich zeigen, welche Schwierigkeiten bei der Verfolgung dieses Weges entgegentreten. Vielleicht gelingt es anderen, diese Schwierigkeiten zu überwinden oder auf ganz anderem Wege in jener neuen Richtung weiter zu kommen.

Jede Hypothese über die Struktur des Atomkernes muß die folgenden fünf Punkte im Auge behalten und die ersten vier erklären:

1. Die Masse des Atomkernes ist fast gleich der Masse des Atoms.
2. Die positive Ladung E des Kernes wird durch die Gleichung

$$E = Ne \quad (1)$$

bestimmt, wo $-e$ die Ladung eines Elektrons und N die Ordnungszahl des betreffenden Elementes bedeuten.

3. Das Atomgewicht ist in grober Annäherung ($H = 1$)

$$M = 2N. \quad (2)$$

4. Für das Wasserstoffatom ($M = 1$, $N = 1$) ist die Gleichung (2) unzutreffend.

5. Die aus der Hypothese zu entwickelnden Folgerungen dürfen den Grundformeln der Bohrschen Theorie nicht widersprechen.

Als „Körper“ sollen im weiteren nur solche Gebilde bezeichnet werden, die aus Elektrizität bestehen, sich von dem Elektron nur durch ihre Form und die Größe ihrer Ladung, eventuell auch durch das Vorzeichen der letzteren unterscheiden. Die Masse m eines kugelförmigen Körpers von der Ladung e und dem Radius s ist

$$m = \frac{2e^2}{3c^2s}, \quad (3)$$

wenn die Geschwindigkeit v des Körpers sehr klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit c . Da wir weiterhin nur die Atomkerne be-

trachten werden, können wir die Formel (3) oder eine andere, ihr analoge, benutzen. Diese Formel zeigt, daß die Masse einer Kugel insofern keine additive Größe ist, als sie nicht gleich ist der Summe der Massen kleinerer Kugeln, in die wir die gegebene uns geteilt denken. Teilen wir die letztere in n^3 Kugeln vom Radius $s:n$ und der Ladung $e:n^3$, so wird die Gesamtmasse gleich $m:n^2$. Die Formel (3) wird bekanntlich erhalten aus der Gleichung

$$W = \frac{1}{2} m v^2, \quad (4)$$

in welcher W die elektromagnetische Energie des unendlichen Kraftfeldes bedeutet, welches die Kugel umgibt. Es ist

$$dW = \frac{e^2 v^2 \sin^2 \varphi}{8 \pi c^3 r^4} dV, \quad (5)$$

wo dV ein Raumelement ist, welches sich in der Entfernung r vom Kugelmittelpunkt befindet; φ ist der Winkel zwischen r und z . Wollte man (3) auf den Atomkern anwenden, so würde man, im Widerspruch mit (2), einen Ausdruck von der Form $m = CN^{5/3}$ erhalten.

Erster Teil. Allgemeines.

Den weiteren Ausführungen lege ich eine Hypothese zugrunde, durch welche eine Haupteigenschaft der beiden Elektrizitäten bestimmt wird. Bei den bisherigen Versuchen, ein Modell des Atomkernes zu konstruieren, hat man wohl stets stillschweigend vorausgesetzt, daß die Volumendichte δ der Elektrizitäten keine unveränderliche Größe sei, daß also ein und dieselbe Ladung E in verschiedenen Fällen ungleiche Volumina einnehmen könne. So wurde z. B. die im Vergleich mit dem Elektron enorme Größe der Kernmasse durch die relative Kleinheit des Radius s in (3) bei gegebener Ladung e erklärt. Es dürfte wohl eine Vereinfachung sein, wenn wir ausgehen von der Hypothese, daß die Volumendichte δ eine, abgesehen vom Vorzeichen, für beide Elektrizitäten gleiche, unveränderliche Naturkonstante ist. Eine gegebene Ladung E hat also, unabhängig von ihrer Form, stets das gleiche Volumen v ; es ist

$$E = v \delta. \quad (6)$$

Bei Annahme dieser Hypothese dürfte es schwierig sein, ein Modell des Atomkernes aus kugelförmigen Elementargebilden aufzubauen. Der Atomkern, in dem sich ja auch die radioaktiven Vorgänge abspielen, kann eine so einfache Struktur nicht besitzen, und es fragt sich, ob dieser Kern nicht vielleicht aus Elementarteilen zusammengesetzt ist, die nicht kugelförmig sind.

Es ist unmöglich, diesen Elementarteilen die Form von Zylindern zuzuschreiben, für deren Formerhaltung ein genügender Grund nicht einzusehen wäre. Bedenkt man aber, daß der geometrische Begriff des Zylinders eine Fülle verschiedenartiger Formen in sich enthält, und zwar von einer dünnen Scheibe bis zu einem dünnen Faden, so kann man den Gedanken nicht von sich weisen, daß ein Aufbau des Kernes aus scheibenförmigen Gebilden wohl möglich sei¹⁾.

Die Masse eines Zylinders. Ich habe zuerst ganz allgemein die Masse eines Zylinders berechnet. Da die hierbei erhaltenen Resultate nur soweit sie auf dünne Scheiben Bezug haben für das Weitere von Bedeutung sind, sollen die allgemeineren Resultate hier nur kurz erwähnt werden. Es sei a der Radius des Querschnitts und $2h$ die Höhe des Zylinders; ist $a = h$, so soll der Körper als „kugelähnlich“ bezeichnet werden. Für $h < a$ setzen wir $p = a:h$, so daß p für eine dünne Scheibe sehr groß ist; für $h > a$ setzen wir $n = h:a$, so daß n für einen dünnen Faden eine große Zahl bedeutet.

Ich nehme an, daß die Masse des Zylinders auf Grund der Formeln (4) und (5) berechnet werden kann, wobei r vom geometrischen Mittelpunkt des Zylinders gezogen ist. Dies ist die zweite Hypothese, die ich einführe. Die Rechnungen sind vollkommen elementar, wenn man Zylinderkoordinaten einführt; es genügt daher kurz die Resultate anzugeben. Es sei e die Ladung, also, s. (6),

$$e = 2\pi a^2 h \delta. \quad (7)$$

I. Der Zylinder soll in der Richtung seiner Achse beschleunigt werden. Für die axiale Masse m_1 erhalten wir

$$m_1 = \frac{e^2}{8c^2} \left\{ \frac{2a^2 + 3h^2}{h(a^2 + h^2)} + \frac{3}{a} \operatorname{arctg} \frac{h}{a} \right\}. \quad (8)$$

II. Der Zylinder wird senkrecht zu seiner Achse beschleunigt; die äquatoriale Masse m_2 erweist sich als gleich

$$m_2 = \frac{e^2}{16c^2} \left\{ \frac{6a^2 + 5h^2}{h(a^2 + h^2)} + \frac{5}{a} \operatorname{arctg} \frac{h}{a} \right\}. \quad (8a)$$

¹⁾ Das in dieser Schrift Dargelegte habe ich im Sommer 1920 in den wesentlichsten Teilen ausgearbeitet und am 12. August 1920 in einer Versammlung Petersburger Physiker vorgetragen. Im Dezember 1920 ersah ich aus der zweiten Auflage von Prof. Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien“, daß Rutherford auf die Möglichkeit eines scheibenförmigen Heliumkernes hingewiesen hat.

III. Die Richtung der Beschleunigung macht einen Winkel ω mit der Achse. Die Masse $m(\omega)$ erweist sich als gleich

$$m(\omega) = m_1 \cos^2 \omega + m_2 \sin^2 \omega. \quad (9)$$

Diese Formel zeigt, daß der mittlere Massenwert in drei beliebigen, zueinander senkrechten Richtungen einen konstanten Wert besitzt, welcher gleich ist dem mittleren Massenwert für alle Richtungen oder dem statistisch mittleren Massenwert in beliebiger Richtung für ein ungeordnetes System sehr vieler Zylinder. Diese mittlere Masse ist

$$M = \frac{1}{3} (m_1 + 2 m_2). \quad (10)$$

Durch Einsetzen von (8) und (8a) erhalten wir

$$M = \frac{e^2}{3 c^2 a} \left\{ \frac{a}{h} + \operatorname{arctg} \frac{h}{a} \right\}. \quad (11)$$

Ist $1,1112 \dots h < a$, so ist $m_1 < m_2$; für $1,1112 \dots h > a$ ist $m_2 > m_1$. Für die Scheibe ist also die äquatoriale Masse größer als die axiale. Die Grenzwerte sind

$$h < a \dots \lim \frac{m_1}{m_2} = \frac{2}{3}; \quad h > a \dots \lim \frac{m_1}{m_2} = \frac{6}{5}. \quad (12)$$

Diese Grenzwerte sind bei $p = a:h = 8$ und bei $n = h:a = 8$ fast erreicht. Bei $a = 1,1112 \dots h$ ist $m_1 = m_2$, s. weiter unten nach der Formel (19). Für die dünne Scheibe ist

$$m_1 = \frac{8}{4} M; \quad m_2 = \frac{6}{8} M. \quad (13)$$

Wir sehen, daß die Masse eines Zylinders von der Richtung abhängt, in welcher die beschleunigende Kraft wirkt. Es sei m die Masse einer dem Zylinder volumengleichen, also auch ladungsgleichen Kugel. Die Ausdrücke (8) und (8a) ergeben:

$$h < a; \quad \frac{a}{h} = p \text{ (Scheibe).}$$

$$m_1 = m \cdot 0,21463 \left\{ \frac{p(2p^2 + 3)}{1 + p^2} + 3 \operatorname{arctg} \frac{1}{p} \right\} \frac{1}{\sqrt[3]{p}}, \quad (14)$$

$$m_2 = m \cdot 0,10732 \left\{ \frac{p(6p^2 + 5)}{1 + p^2} + 5 \operatorname{arctg} \frac{1}{p} \right\} \frac{1}{\sqrt[3]{p}}. \quad (15)$$

Für $h > a$, $h:a = n$ (Stab, Faden) erhält man die entsprechenden Formeln, wenn man $p = 1:n$ setzt. Für den kugelähnlichen Körper ($a = h$, $p = n = 1$) ist

$$m_1 = 1,0423 m; \quad m_2 = 1,0118 m. \quad (16)$$

Für sehr große p oder sehr große n erhalten wir

$$\begin{array}{ll} \text{dünne Scheibe } \left(p = \frac{a}{h}\right) & \text{dünner Faden } \left(n = \frac{h}{a}\right) \\ \left. \begin{array}{l} m_1 = 0,4293 m \sqrt[3]{p^2}, \\ m_2 = 0,6439 m \sqrt[3]{p^3}, \end{array} \right\} & \left. \begin{array}{l} m_1 = 1,0089 m \sqrt[3]{n}, \\ m_2 = 0,8408 m \sqrt[3]{n}. \end{array} \right\} \quad (17) \end{array}$$

Wir sehen, daß die Masse bei gegebenem Volumen (also auch gegebener Ladung) von der Form des Körpers abhängt. Für unendlich dünne Scheiben und für unendlich dünne Fäden wird die Masse unendlich groß. Mit wachsendem $p = a:h$ wächst die Masse der Scheibe viel schneller als die Masse des Fadens mit wachsendem $n = h:a$. Für die mittlere Masse M erhalten wir aus (11)

$$\begin{array}{ll} h < a; \quad \frac{a}{h} = p \text{ (Scheibe)} & h > a; \quad \frac{h}{a} = n \text{ (Stab, Faden)} \\ M = m \cdot 0,5724 \left(p + \operatorname{arctg} \frac{1}{p}\right) p^{-1/3}, & M = m \cdot 0,5724 \left(\frac{1}{n} + \operatorname{arctg} n\right) n^{1/3}. \end{array}$$

Bei sehr großem p oder n wird

$$\begin{array}{ll} \text{dünne Scheibe} & \text{dünner Faden} \\ M = 0,5724 m \sqrt[3]{p^2}, & M = 0,8968 m \sqrt[3]{n}. \end{array} \quad (18)$$

Für den kugelähnlichen Körper ($a = h, n = p = 1$) ist

$$M = 1,0218 m. \quad (19)$$

Das Minimum der Masse M entspricht $p = a:h = 1,1112\dots$ und ist gleich $1,0187 m$. Für denselben Körper ist $m_1 = m_2$, d. h. die Masse unabhängig von der Richtung, s. oben nach der Formel (12).

Die dünne Scheibe. Wir wenden uns speziell zur dünnen Scheibe, für welche $a:h = p$ eine große Zahl ist. Aus (8), (8a) und (11) erhalten wir, wenn die Dicke der Scheibe $2h = D$ gesetzt wird,

$$m_1 = \frac{e^2}{2c^2 D} = \frac{3}{4} M; \quad m_2 = \frac{3e^2}{4c^2 D} = \frac{9}{8} M, \quad (20)$$

$$M = \frac{2e^2}{3c^2 D}. \quad (21)$$

Hier ist, s. (6),

$$e = \pi a^2 D \delta. \quad (21a)$$

Die Formel (21) ist sehr ähnlich der Formel (3). Es ist

$$M = \frac{s}{D} m, \quad (22)$$

wo m die Masse, s der Radius der volumengleichen, also auch ladungsgleichen Kugel bedeuten. Es ist also, s. (21a),

$$e = \pi a^2 D \delta = \frac{4}{3} \pi s^3 \delta. \quad (22a)$$

Aus (21) folgt, daß bei gegebenem Volumen (gegebener Ladung) die Masse einer Scheibe umgekehrt proportional ihrer Dicke ist oder, sehr angenähert, proportional ihrer Oberfläche. Denken wir uns nun verschiedene Scheiben von gleicher Seitenfläche (gleichem Radius a), dann ist, s. (21a), e proportional D und folglich M von der Form

$$M = CD, \quad (23)$$

wo C ein Proportionalitätsfaktor ist. Diese Formel zeigt uns eine merkwürdige Eigenschaft der dünnen Scheibe: die Masse einer dünnen Scheibe ist bei gegebener Seitenfläche (Radius a) proportional ihrer Dicke. Hieraus folgt, daß die Masse einer dünnen Scheibe gleich ist der Summe der Massen aller Scheiben (von gleichem Radius a), aus denen wir sie zusammensetzen. Die dünne Scheibe besitzt also jene additive Eigenschaft, welche der Kugel abgeht (s. oben).

Die Formeln (21) und (22) zeigen, daß bei gegebener Ladung (und folglich gegebenem Volumen) die Masse einer Scheibe, in Abhängigkeit von der Dicke D , beliebig groß werden kann. Bei einem Versuch, das Modell des Atomkernes aus scheibenförmigen Elementargebilden aufzubauen, würde die relativ enorme Masse des Kernes ihre einfache Erklärung finden. Nicht das kleine Volumen, sondern die Form ist die Ursache des Anwachsens der Masse.

Zweiter Teil. Spezielles.

Die Einführung scheibenförmiger Elementargebilde charakterisiert die in der Einleitung erwähnte Richtung, in welcher es sich vielleicht lohnen dürfte, Strukturformen des Atomkernes zu suchen. Vermutlich werden sich viele verschiedene Wege angeben lassen, welche jene Richtung besitzen, d. h. man wird den Atomkern in verschiedener Weise aus scheibenförmigen Elementargebilden aufbauen können.

Einen dieser Wege habe ich selbst versuchsweise beschritten, und es soll hier über das Resultat dieses Versuches berichtet werden. Eine rein theoretische Schwierigkeit, welche überwunden werden muß, ehe man weitergeht, veranlaßt mich, die sonstigen Resultate, zu denen man auf diesem Wege gelangt, nur ganz kurz zu streifen.

Petalon und Piezoelektron. Bei jedem Versuch, den Atomkern aus scheibenförmigen Gebilden aufzubauen, steht man vor der Hauptfrage: welcher physikalischen Realität entspricht die positive Elementarscheibe? Ist sie der Kern des Wasserstoffatoms oder der des Heliumatoms? Läßt man sich vom Gefühl leiten, so wird man sich ohne Zweifel für den Heliumkern entscheiden. Die α -Teilchen machen durchaus den Eindruck von unteilbaren Ganzen, die aus den Kernen der radioaktiven Atome herausgeschleudert werden. Es wäre doch sehr seltsam, wenn bei jeder Explosion stets gerade eine Doppelscheibe den Kern verließ.

Wir machen die Annahme, daß die positive Elementarscheibe mit dem Heliumkern, also dem α -Teilchen, identisch sei. Ich schlage für diese Scheibe den Namen Petalon (Scheibe) vor. Die negative Elektrizität besteht also aus kugelförmigen Elektronen, die positive aus scheibenförmigen Petalonen. Ist $-e$ die Ladung eines Elektrons, so ist die Ladung e' eines Petalons

$$e' = 2e. \quad (24)$$

Die Masse m' eines Petalons ($H = 1$) ist

$$m' = 4. \quad (25)$$

Da das Petalon unteilbar ist, so setzen wir für die Zahl N' der Petalone im He-Kern $N' = 1$, im Li-Kern $N' = 2$, im Be-Kern $N' = 3$ usw., also allgemein

$$N' = N - 1, \quad (26)$$

wo N , wie in (1), die Ordnungszahl des Elementes ist. Ich nehme an, daß der Atomkern selbst scheibenförmig ist und daß die N' Petalone in ihm enthalten sind. Sie können aber nicht einfach mit ihren Seitenflächen aneinandergelagert sein, da sie sich gegenseitig abstoßen; auch muß der Kern negative Elektrizität enthalten. Wir führen nun die folgende Hypothese ein: Zwischen je zwei benachbarten Petalonen befindet sich eine Scheibe negativer Elektrizität, deren Ladung gleich ist der Ladung $-e$ eines Elektrons. Wir können uns denken, daß bei der Entstehung des Atomkernes kugelförmige Elektronen, die zwischen zwei Petalonen gerieten, von den ungeheuren Kräften, die bei direkter Berührung ungleichnamiger Elektrizitäten wirken, zur Scheibenform auseinandergezogen wurden. Eine solche negative Scheibe werde ich Piezoelektron (abgekürzt P.-El.) nennen. Ihre Anzahl N'' im Atomkern ist gleich $N' - 1$, d. h., s. (26),

$$N'' = N - 2. \quad (27)$$

Der Atomkern (Typus I, s. weiter unten) eines Elementes von der Ordnungszahl N besteht aus $(N-1)$ Petalonen und $(N-2)$ Piezoelektronen. Die $(2N-3)$ Scheiben bilden eine Scheibe ohne Zwischenräume. Die Ladung E des Atomkernes ist nun, s. (24), (26) und (27),

$$E = (N-1)2e - (N-2)e = Ne \quad (28)$$

in Übereinstimmung mit (1).

Wir hatten angenommen, daß beide Elektrizitäten, abgesehen vom Vorzeichen, die gleiche Volumendichte δ besitzen. Aus (24) folgt, daß die Dicke des P.-El. gleich der halben Dicke des Petalons sein muß und aus (21), daß die Masse m'' des P.-El. gleich ist

$$m'' = 2. \quad (29)$$

Es ist nun leicht, die Dimensionen (a, D_0) des P.-El. durch Vergleich seiner Masse M mit der Masse m des ihm volumengleichen Elektrons zu berechnen. Die Formel (22) gibt, wenn man in ihr $M = m'' = 2$, $m = 1:1835$ und D_0 statt D einsetzt, $D_0 = 0,0002725s$, wo s der Radius des Elektrons ist. Die Gleichung $\frac{4}{3}\pi s^3 = \pi a^2 D_0$

gibt $a = 2s \sqrt{\frac{s}{3D_0}} = 69,9s$. Dies ist zugleich der Radius des Petalons, während seine Dicke $D = 2D_0 = 0,0005450s$ ist. Wir haben also:

$$\begin{array}{ll} \text{Piezoelektron} & . . a = 69,9s; D_0 = 0,0002725s \\ \text{Petalon} & . . . a = 69,9s; D = 0,0005450s \end{array} \quad (30)$$

Der Radius des Petalons ist gleich $69,9s$, seine Dicke D ist gleich $0,0005450s$. Seine Ladung ist doppelt so groß, seine Masse ist $1835 \cdot 4 = 7340$ mal größer als die entsprechenden Größen bei dem Elektron.

Die Dicke $D(N)$ des Atomkernes eines Elementes von der Ordnungszahl N ist

$$D(N) = (N-1)D + (N-2)\frac{D}{2} = \frac{3N-4}{2}D. \quad (31)$$

Die Masse des Atomkernes. Ich komme nun zu der mehrfach erwähnten Schwierigkeit, deren einwandfreie Lösung ich anderen überlassen muß. Es handelt sich um die Frage, wie die Masse M des Kernes zu berechnen ist, wenn dieser Kern aus $(N-1)$ Petalonen von der Masse 4 und aus $(N-2)$ Piezoelektronen von der Masse 2 nach dem oben angegebenen Schema zusammengesetzt ist; der empirisch festgelegte ungefähre Wert ist $M = 2N$, wie in (2) angegeben war.

Ich selbst hatte ursprünglich geglaubt, daß die Masse M des Kernes auf eine sehr einfache Weise zu berechnen wäre, wobei ich mich von den folgenden zwei Betrachtungen leiten ließ.

1. Die Formel (21) hatte uns bereits gezeigt, daß die Masse M einer dünnen Scheibe gleich ist der Summe der Massen M_i aller Teilscheiben (von gleichem Radius a), aus der wir uns die gegebene Scheibe zusammengesetzt denken können. Dabei ist also

$$M_i = \frac{2e_i^2}{3caD_i}, \quad (32)$$

wo e_i die Ladung und D_i die Dicke der i -ten Teilscheibe bedeuten und

$$\left. \begin{aligned} e_i &= \pi a^2 D_i \delta \\ M &= \sum M_i \end{aligned} \right\} \quad (32a)$$

ist. Wir können also M finden, indem wir jede Masse M_i so berechnen, als wäre die betreffende i -te Teilscheibe allein vorhanden. Dies kann aber noch auf folgende Weise ausgedrückt werden. Bei der Berechnung der Masse M_i der i -ten Teilscheibe auf Grund der Formeln (4) und (5) haben wir die Integration von dW über den unendlichen Raum genau so auszuführen, als wären die anderen $(i-1)$ Teilscheiben gar nicht vorhanden, oder noch anders: die elektromagnetische Energie W_i der i -ten Teilscheibe hat im Innern der anderen $(i-1)$ Teilscheiben denselben Wert, den sie in dem entsprechenden Raume bei Abwesenheit dieser Teilscheiben besäße. Wir können auch sagen: durch die benachbarten $(i-1)$ Teilscheiben wird das elektromagnetische Feld W_i , also auch die Masse M_i der i -ten Teilscheibe nicht geändert. Dies ist unzweifelhaft richtig, wenn die Formel (21) richtig ist. Es soll aber hier daran erinnert werden, daß die Formel (21) erhalten wurde auf Grund einer Hypothese, die wir im ersten Teile angegeben haben.

Es schien mir nun, daß man bei Berechnung der Masse M den aus verschiedenartigen Scheiben zusammengesetzten Atomkernen den obigen Satz, der für eine homogene Scheibe gilt, ebenfalls anwenden kann, d. h. daß die elektromagnetischen Felder, also auch die Massen der einzelnen Teilscheiben des Kernes durch die Anwesenheit der anderen Teilscheiben ebenfalls keiner direkten Änderung unterworfen werden.

2. Es entsteht nun die zweite Frage: wie hat man bei der Berechnung von M dem Umstand Rechnung zu tragen, daß die Teilscheiben des Atomkernes abwechselnd aus positiver und negativer

Elektrizität bestehen? Hier ließ ich mich durch die folgende Betrachtung leiten.

Positive und negative Elektrizität besitzen, einzeln genommen, selbstverständlich positive Masse. Denken wir uns zwei Scheiben von verschiedenem Vorzeichen; die Radien der Seitenflächen sollen bei beiden Scheiben die gleichen, aber die Dicken D_1 und D_2 verschiedene sein. Die Massen der Scheiben seien M_1 und M_2 ; beide Scheiben zusammen sollen die Masse M besitzen. Nehmen wir zuerst an, daß die Scheiben so weit voneinander entfernt seien, daß die Feldintensität, also auch die Feldenergie der einen Scheibe in der Umgebung der anderen vernachlässigt werden kann. In diesem Falle ist offenbar

$$M = M_1 + M_2. \quad (33)$$

Wenn sich aber die Scheiben in endlicher Entfernung voneinander befinden, so muß

$$M < M_1 + M_2 \quad (33a)$$

sein, denn setzen wir $D_1 = D_2$, also $M_1 = M_2$, und nehmen wir an, daß die beiden, sehr dünnen Scheiben mit ihren Seitenflächen sich berühren, also eine sehr dünne Scheibe bilden, so erhalten wir doch unzweifelhaft

$$M = M_1 - M_2 = 0. \quad (33b)$$

Die Masse M geht also allmählich von $M = M_1 + M_2$ zu $M = M_1 - M_2$ über, wenn $M_1 = M_2$ ist, analog etwa der Resultante zweier gleicher Kräfte, die auf einen Punkt wirken, wenn der Winkel zwischen diesen Kräften von 0 bis π wächst. Es sollen sich nun D_1 und M_1 auf die positive, D_2 und M_2 auf die negative Scheibe beziehen und es sei $D_1 = D_2 + d$. Wir denken uns die positive Scheibe in zwei Scheiben geteilt, deren Dicken D_2 und d sind. Die erste Teilscheibe gibt zusammen mit der negativen Scheibe die Masse Null. Die Masse der zweiten Teilscheibe (Dicke d) wird nach dem im Punkt 1 Dargelegten, durch die Anwesenheit der beiden anderen Scheiben nicht geändert und wir erhalten

$$M = M_1 - M_2. \quad (33c)$$

Ist die negative Scheibe die dickere, also $D_2 = D_1 + d$, so erhalten wir

$$M = M_2 - M_1.$$

Die Gesamtmasse ist also in beiden Fällen gleich der positiv genommenen Differenz der Massen der beiden gegebenen Scheiben. Ich glaubte nun, daß sich dies Resultat verallgemeinern ließe, wobei über das Vorzeichen der Differenz kein Zweifel möglich ist, da im

Atomkern die positive Ladung unzweifelhaft überwiegt. So kam ich zu dem Versuch, die Masse M des Atomkernes nach dem erweiterten Schema der Formel (33c) zu berechnen. Der Atomkern besteht aus $(N-1)$ Petalonen von der Masse 4 und aus $(N-2)$ Piezoelektronen von der Masse 2. Wenn die obigen Betrachtungen richtig wären, so hätten wir

$$M = (N-1)4 - (N-2)2 = 2N \quad (34)$$

in Übereinstimmung mit der Formel (2):

Die in den Punkten 1 und 2 niedergelegten Betrachtungen darf ich gegenwärtig nicht mehr für richtig halten, und zwar aus folgendem Grunde. Ich hatte die Ehre, in Berlin vor einer Gruppe von Professoren das bis hierher Dargelegte vorzutragen, wobei die Formel (34) von den Anwesenden entschieden als unrichtig bezeichnet wurde. Ohne Erlaubnis meiner Herren Opponenten darf ich es nicht wagen, ihre Namen zu nennen. Aber es genügt wohl, wenn ich sage, daß die alles überragende Autorität dieser Herren, denen ich hiermit meinen ergebensten Dank für ihre Kritik ausspreche, für mich ein genügender Beweis war, daß die Formel (34) unhaltbar ist und nur zufällig ein richtiges Resultat ergibt. In den oben dargelegten Betrachtungen muß also ein mir nicht ersichtlicher Fehler stecken. Ich habe trotzdem den Sachverhalt hier dargelegt in der Hoffnung, daß es anderen vielleicht gelingen wird, die Masse des aus $(N-1)$ Petalonen und $(N-2)$ Piezoelektronen aufgebauten Kernes einwandfrei zu berechnen. Es ist ja nicht unmöglich, daß dabei das gleiche Resultat, $2N$, wie in (34) erhalten wird.

Ausgehend von der angegebenen Struktur des Atomkernes habe ich eine lange Reihe von naheliegenden Fragen eingehend behandelt. Es ist einleuchtend, daß es keinen Zweck hätte, die weiteren Resultate hier ausführlich darzulegen, solange die auf die Masse des Kernes bezügliche Hauptfrage nicht einwandfrei gelöst ist. Ich begnüge mich daher mit einer ganz kurzen Übersicht und wende mich zuerst zu einer Frage, deren Behandlung von der Richtigkeit der Formel (34) unabhängig ist. Nur diese Frage soll hier etwas ausführlicher besprochen werden.

Die Bohrsche Atomtheorie. Bei einem scheibenförmigen Kerne dürften stationäre, in sich geschlossene Elektronenbahnen wohl nur in der Kernebene möglich sein.

Wir wollen nun berechnen, welche Änderungen in der ursprünglichen Bohrschen Endformel für die Schwingungszahl erhalten wird, wenn man den kugelförmigen Kern durch den scheibenförmigen ersetzt. Es sei E die Ladung und S der Radius der Scheibe. In

einem Punkte der Scheibenebene, der sich in der Entfernung x vom Scheibenzentrum befindet, ist das Potential¹⁾

$$V = \frac{E}{x} \left\{ 1 + \frac{1}{8} \frac{S^2}{x^2} \right\} \quad (35)$$

und das Kraftfeld

$$F = -\frac{E}{x^2} \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{S^2}{x^2} \right\}. \quad (36)$$

Es seien a_k der Radius der k ten möglichen Kreisbahn und v_k die Geschwindigkeit des Elektrons auf dieser Bahn. Es ist

$$\frac{E e}{a_k^2} \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{S^2}{a_k^2} \right\} = \frac{m v_k^2}{a_k}$$

oder

$$\frac{E e}{a_k} \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{S^2}{a_k^2} \right\} = m v_k^2. \quad (37)$$

Ferner ist

$$m v_k a_k = k \frac{h}{2\pi} \quad (38)$$

also

$$v_k = \frac{k h}{2 \pi m a_k}. \quad (39)$$

Dies in (37) eingesetzt gibt für a_k die Gleichung

$$a_k^2 - \frac{k^2 h^2}{2 \pi^2 E e m} a_k + \frac{3}{8} S^2 = 0.$$

Nur eine der beiden Wurzeln kann hier in Betracht kommen, sie hat die Form

$$a_k = \frac{k^2 h^2}{4 \pi^2 E e m} - \frac{3 S^2}{8} \cdot \frac{4 \pi^2 E e m}{k^2 h^2}. \quad (40)$$

Es seien

$$a_{k,o} = \frac{k^2 h^2}{4 \pi^2 E e m}; \quad v_{k,o} = \frac{k h}{2 \pi m a_{k,o}} \quad (41)$$

die der Bohrschen Theorie entsprechenden Werte. Aus (40) folgt

$$a_k = a_{k,o} \left\{ 1 - \frac{3}{8} \frac{S^2}{a_{k,o}^2} \right\}, \quad (42)$$

$$v_k = v_{k,o} \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{S^2}{a_{k,o}^2} \right\}. \quad (43)$$

¹⁾ Ich möchte mir erlauben, hier eine sehr allgemeine, prinzipielle Frage aufzuwerfen: darf man in diesem subatomaren Gebiet die Methoden der Integralrechnung anwenden, wie hier bei Berechnung des Potentials? Bei der Berechnung von Massen ist dies sicher nicht der Fall!

Für die kinetische Energie L_k und für die potentielle P_k erhält man aus (37) und (35)

$$L_k = \frac{1}{2} m v_k^2 = \frac{Ee}{2a_k} \left\{ 1 + \frac{3}{8} \frac{S^2}{a_k^2} \right\},$$

$$P_k = -V_k = -\frac{Ee}{a_k} \left\{ 1 + \frac{1}{8} \frac{S^2}{a_k^2} \right\}.$$

Die Gesamtenergie auf der k ten Bahn ist

$$J_k = L_k + P_k = -\frac{Ee}{2a_k} + \frac{1}{16} \frac{Ee S^2}{a_k^3}.$$

Der Energieverlust $W_{k,i}$ beim Überspringen des Elektrons von der k ten Bahn auf die i te ($i < k$) ist

$$W_{k,i} = \frac{Ee}{2} \left\{ \frac{1}{a_i} - \frac{1}{a_k} \right\} - \frac{Ee S^2}{16} \left\{ \frac{1}{a_i^3} - \frac{1}{a_k^3} \right\}. \quad (44)$$

Mit Hilfe der Formel (42) führen wir die Bohrschen Werte $a_{h,0}$ und $a_{i,0}$ ein und ersetzen sie dann durch (41); etwas weniger einfach wäre es (40) direkt in (44) einzuführen. Es sei $E = Ne$ und R die Rydbergsche Konstante

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} = 3,29 \cdot 10^{15}.$$

Für die Schwingungszahl $\nu_{k,i} = W_{k,i} : h$ erhalten wir endgültig

$$\nu_{k,i} = R N^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \left\{ 1 + \frac{h^2 R^2 N^2 S^2}{e^4} \left(\frac{1}{i^4} + \frac{1}{i^2 k^2} + \frac{1}{k^4} \right) \right\}. \quad (45)$$

Das Korrektionsglied ist von der Ordnung 10^{-7} , wenn man $i = 2$ setzt. Die Bohrsche Theorie wird also keiner wesentlichen Änderung unterworfen.

Weniger günstig erweist sich der Umstand, daß die Konstante R für H und He zwei verschiedene Werte $R(H)$ und $R(He)$ besitzt, für deren Verhältnis man aus spektroskopischen Beobachtungen genau denselben Wert erhält, den die theoretische Berechnung ergibt, nämlich

$$\frac{R(He)}{R(H)} = 1,000405. \quad (46)$$

Der theoretische Wert ist

$$\frac{R(He)}{R(H)} = \frac{1 + \frac{m_0}{M(H)}}{1 + \frac{m_0}{M(He)}}, \quad (47)$$

wo $m_0 = 1:1835$ die Masse eines Elektrons, $M(H) = 1,0077$ und $M(He) = 4,002$ die Atommassen von H und He bedeuten. Bei

dem scheibenförmigen Körper hängt die Masse von der Kraftrichtung ab; wir sehen aus (13), daß

$$m_2 = \frac{2}{3} M' \quad (48)$$

ist, wenn m_2 die äquatoriale, M' die mittlere Masse bedeuten. Bei der hier in Betracht kommenden Bewegung des Kernes in seiner eigenen Ebene müssen $M(\text{H})$ und $M(\text{He})$ in (47) durch die äquatorialen Massen $m_2(\text{H})$ und $m_2(\text{He})$ ersetzt werden. Wir erhalten

$$\frac{R(\text{He})}{R(\text{H})} = \frac{1 + \frac{m_0}{m_2(\text{H})}}{1 + \frac{m_0}{m_2(\text{He})}} = \frac{1 + \frac{8m_0}{9M'(\text{H})}}{1 + \frac{8m_0}{9M'(\text{He})}} \quad (49)$$

Wollte man annehmen, daß die empirisch gemessene Atommasse M identisch ist mit der mittleren Masse M' , so müßten die beiden Brüche in (47) mit $\frac{2}{3}$ multipliziert werden und wir würden statt (46) den unmöglichen Wert 1,000 360 erhalten. Es fragt sich aber, ob M wirklich mit der mittleren Masse M' identisch ist. M wird quantitativ definiert durch das Atomgewicht und dieses durch Wägungen bestimmt. Das Gewicht eines Gases ist gleich der Differenz der vertikal nach oben und nach unten gerichteten Drucke des Gases und es entsteht die Frage: durch welche Kernmasse wird der Druck eines Gases bestimmt, durch die axiale, äquatoriale oder mittlere? Hier kommt noch der Umstand hinzu, daß wir bei Wasserstoff nicht Atome, sondern Moleküle vor uns haben, deren Struktur noch nicht als endgültig aufgeklärt gelten kann. Alle Schwierigkeiten würden verschwinden, wenn man annehmen könnte, daß der Druck, also auch das Gewicht von H_2 und He durch die äquatoriale Masse m_2 bestimmt werde. Um die Frage zu entscheiden, müßte vielleicht zuerst die Dynamik eines Körpers, dessen Masse eine vektorielle Größe ist, allgemein aufgebaut werden. Die Frage nach dem Mechanismus des Zusammenstoßes von Atomen und Molekülen untereinander und mit der Gefäßwand ist, meines Wissens, für das Bohrsche Atommodell überhaupt noch nicht behandelt worden.

Auf einen anderen Ausweg aus der hier besprochenen Schwierigkeit werden wir etwas weiter unten hinweisen.

Rotation des Atomkernes. Es liegt nahe anzunehmen, daß der Atomkern um seine geometrische Achse rotiert, doch dürfte es wohl kaum möglich sein, an diese Annahme irgendwelche theoretische Folgerungen zu knüpfen, ohne neue Hypothesen einzuführen, deren Auswahl nur eine mehr oder weniger willkürliche sein könnte.

Es zeigen sich ja sofort zwei Möglichkeiten: entweder besitzt der Kern auch bei der Winkelgeschwindigkeit $\omega = 0$ bereits die Form einer Scheibe vom Radius R , oder die Scheibenform ist das Resultat der Rotation. Im ersteren Falle hätten wir ein Analogon zur rotierenden festen Scheibe, für welche die Formel

$$s = \frac{R^3(1-\sigma)\delta}{4E} \omega^2 \quad (50)$$

gilt. Hier ist s die durch die Rotation bewirkte Vergrößerung des Radius R , σ der Poissonsche Koeffizient, E der Youngsche Modul, δ die Massendichte. Von einer Anwendung dieser Formel für unsere Zwecke kann nicht die Rede sein.

Allenfalls ließe sich annehmen, daß der Radius a des Kernes bei wachsendem ω größer wird, infolgedessen auch die Masse M der Scheibe sich vergrößert. Es ist

$$\frac{\Delta M}{M} = 2 \frac{\Delta a}{a} = - \frac{\Delta D}{D}, \quad (51)$$

wenn das Volumen $\pi a^2 D$ konstant bleibt; dies würde $\sigma = 0,5$ entsprechen.

Die Annahme, daß M von ω abhängt, ist ja sehr verlockend, da sie die leichte Möglichkeit gewährt, sehr vieles zu „erklären“, doch dürfte derartigen „Erklärungen“ wohl kaum ein Wert innewohnen. Wir wissen z. B., daß die Formel $M = 2N$ nur für wenige Elemente ziemlich genau gilt und daß allgemein $M > 2N$ ist. Dies könnte durch ein, im Vergleich mit He, C, N, O, Ne, S und Ca vergrößertes ω „erklärt“ werden, ebenso wie auch die bekannten Unregelmäßigkeiten bei K—Ar, J—Te und Ni—Co.

Etwas Ähnliches gilt von der Frage, ob durch die Rotation des Atomkernes ein Magnetfeld hervorgerufen wird (Rowlandsche Scheibe), mit dessen Hilfe sich dann vielleicht auch vieles „erklären“ ließe.

Es wäre noch die Frage aufzuwerfen, ob der Kern nicht um einen seiner Diameter rotiert, der entweder in der Elektronenebene liegt oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, zu ihr senkrecht steht. In beiden Fällen (besonders im zweiten) wären $M(\text{H})$ und $M(\text{He})$ in (47) höchst wahrscheinlich gleich der mittleren Dichte $M'(\text{H})$ und $M'(\text{He})$, (49) würde identisch werden mit (47) und die oben besprochene Schwierigkeit wäre gehoben.

In betreff der übrigen von mir behandelten Fragen begnüge ich mich, aus dem oben mehrfach erwähnten Grunde mit wenigen Andeutungen.

Der Wasserstoffkern. Bei dem Wasserstoffkern haben wir $E = e$ und $M = 1$. Es liegt wohl nahe, anzunehmen, daß der Wasserstoffkern aus einem Petalon und einem ihm angelagerten Piezoelektron besteht. Dies gibt bereits $E = 2e - e = e$. Für die Masse erhalten wir aber aus (25) und (29) $M = 4 - 2 = 2$ statt $M = 1$. Diese Schwierigkeit läßt sich auf folgende Weise heben. Die natürliche Form des Elektrons ist die einer Kugel und es sind die enormen Kräfte notwendig, welche von Seiten zweier Petalone ausgehen, um das Elektron in ein P.-El. zu verwandeln. Im Wasserstoffkerne haben wir die nur einseitige Wirkung eines Petalons und da liegt es wohl nahe, anzunehmen, daß durch die zusammenziehende Wirkung der negativen Ladung die Dicke des Kernes verdoppelt und dadurch jede der beiden Massen auf die Hälfte reduziert wird. In diesem Falle wird $M = 2 - 1 = 1$. Ist, wie oben, D die Dicke und a der Radius des Petalons in den anderen Atomkernen, so ist im Wasserstoffkern die Dicke des Petalons $2D$, der Radius $a: \sqrt{2}$; für das P.-El. haben wir die Dicke D und den Radius $a: \sqrt{2}$.

Der Wasserstoffkern besteht aus einem Petalon und einem P.-El., beide von verdoppelter Dicke und im Verhältnis $1: \sqrt{2}$ reduzierten Radius. Er ist also dreimal dicker als der Heliumkern. Aus (30) folgt, daß der Radius des Wasserstoffkernes gleich $49,5s$ und seine Dicke $0,001\,635s$ ist.

Die Frage, ob die Atomkerne aus Wasserstoff- oder aus Heliumkernen aufgebaut sind, findet ihre Erledigung, da beides richtig ist: einerseits sind die Petalone Heliumkerne; andererseits entsprechen je ein Petalon zusammen mit dem benachbarten Piezoelektron einem Wasserstoffkern.

Drei Kerntypen. Es genügt die folgende Tabelle:

	N'	N''	An den Seitenflächen
Typus I	$N - 1$	$N - 2$	Petalon—Petalon
„ II	N	N	Petalon—P.-El.
„ III	$N + 1$	$N + 2$	P.-El.—P.-El.

Der von Rutherford entdeckte Körper X_3 , für den $E = 2$ und $M = 3$ ist, könnte aus einem Heliumkern vom Typus II (zwei Petalone und zwei P.-Elektronen) entstehen, wenn durch die zusammenziehende Wirkung der beiden P.-Elektronen die Dicke des Kernes im Verhältnis $4:3$ vergrößert wäre.

Der Umstand, daß drei verschiedene Strukturen für den Kern möglich sind, beruht darauf, daß man auf jeder Seite des Kernes

vom Typus I je einen Körper anschließen kann, der aus einem Petalon und zwei ihm anliegenden Piezoelektronen besteht und dessen Ladung und Masse gleich Null sind. So entsteht der Begriff eines real existierenden Körpers, der scheinbar weder Ladung noch Masse besitzt und dessen Existenz sich daher auf keine Weise manifestieren kann. Man könnte ihn Null-Körper nennen. Mehr als zwei solche Nullkörper können aber dem Kern nicht angeschlossen werden, da sonst zwei P.-Elektronen nebeneinander zu liegen kämen.

Ich habe weiterhin das statische Gleichgewicht innerhalb des Atomkernes und sehr eingehend den Zerfall des Kernes und die radioaktiven Erscheinungen untersucht. Dabei ging ich aber von den Betrachtungen aus, die zu der Formel (34) führten.

Zum Schluß will ich es nochmals hervorheben, daß ich nur den ersten Teil dieser Schrift der Beachtung empfehle. In ihr ist eine neue Richtung angegeben, in welcher es anderen möglicherweise gelingen könnte, einen Weg zu finden, der einwandfreier ist, als der von mir im zweiten Teil eingeschlagene.

Heidelberg, Oktober 1921.

Zur magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen.

Von G. Szivessy in Münster i. W.

(Eingegangen am 10. Oktober 1921.)

Wie Cotton und Mouton¹⁾ zuerst gezeigt haben, gibt es reine Flüssigkeiten, die, ursprünglich isotrop, in einem magnetischen Felde optisch anisotrop werden wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen Achsenrichtung in die Feldrichtung fällt. Bezeichnet man die Brechungsindizes der außerordentlichen und ordentlichen Welle mit n_1 und n_2 , die Wellenlänge des benutzten Lichtes mit λ , die Stärke des magnetischen Feldes mit H , so gilt die Beziehung

$$n_1 - n_2 = \lambda CH^2;$$

sie ist analog der für den elektrooptischen Kerreffekt geltenden Gesetzmäßigkeit

$$n_1 - n_2 = \lambda BE^2,$$

wo E die äußere elektrische Feldstärke bedeutet. Die Cotton-Moutonsche Konstante C entspricht der Kerrschen Konstante B und hängt wie diese von der Natur der Flüssigkeit, ihrer Temperatur und der Wellenlänge λ ab.

Cotton und Mouton²⁾ haben auch die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen untersucht und gefunden, daß bei binären Gemischen, deren eine Komponente verschwindend kleines C besitzt, die „Mischungsformel“

$$C = \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{n_1}{(n_1^2 + 2)^2} \frac{v_1}{v} C_1 \quad (1)$$

von den Beobachtungen nicht bestätigt wird; hierbei bedeutet C die Cotton-Moutonsche Konstante des Gemisches, n seinen Brechungsindex und v sein Gesamtvolumen; n_1 ist der Brechungsindex und v_1 das Partialvolumen des einen Mischungsbestandteiles, dessen Cotton-Moutonsche Konstante C_1 von Null verschieden ist.

Cotton und Mouton haben diese Formel auf rein empirischem Wege erhalten; sie gingen dabei von einer Gesetzmäßigkeit aus, die erfahrungsgemäß für den Brechungsindex binärer Flüssigkeitsgemische besteht. Es ist aber bemerkenswert, daß sich die Beziehung (1) als Folgerung aus der Langevinschen molekularen Orientierungstheorie

¹⁾ A. Cotton und H. Mouton, C. R. **145**, 229, 1907; Ann. chim. phys.

(8) **19**, 153, 1910; **20**, 194, 1910.

²⁾ A. Cotton und H. Mouton, Ann. chim. phys. (8) **30**, 321, 1913.

ergibt. Diese Theorie erklärt die elektrische und die magnetische Doppelbrechung bekanntlich unter der Annahme, daß die Moleküle anisotrop gebundene Oszillatoren sind, die, ursprünglich regellos verteilt, unter der Einwirkung des äußeren Feldes ein Moment und dadurch eine Ausrichtung erfahren; sie wurde in dieser ursprünglichen Form¹⁾ von Bergholm²⁾ zur Berechnung der elektrischen Doppelbrechung binärer Flüssigkeitsgemische benutzt. Das Ergebnis läßt sich unmittelbar auf die magnetische Doppelbrechung übertragen, wenn man nur berücksichtigt, daß die Suszeptibilität bei paramagnetischen Körpern verschwindend klein ist und daher zwischen innerem und äußerem Felde nicht unterschieden werden muß. Man erhält dann

$$\frac{n C}{(n^2 + 2)^2} = \sum_{i=1}^k \frac{v_i \cdot n_i C_i}{v \cdot (n_i^2 + 2)^2}; \quad (2)$$

hierin bedeutet n den Brechungsindex des Gemisches, C seine Cotton-Moutonsche Konstante, v sein Volumen; v_i ist das Partialvolumen des i ten Mischungsbestandteiles mit dem Brechungsindex n_i und der Cotton-Moutonschen Konstante C_i . Die Summation ist über alle k Mischungsbestandteile zu erstrecken.

Für ein binäres Gemisch, dessen eine Mischungskomponente eine verschwindend kleine Cotton-Moutonsche Konstante besitzt ($n = 2$, $C_2 = 0$), geht der Ausdruck (2) in die Formel (1) über; da aber diese, wie bemerkt, von den Beobachtungen nicht bestätigt wird, so folgt hieraus, daß die molekulare Orientierungstheorie, wenigstens in ihrer ursprünglichen einfachen Form, die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen nicht richtig wiedergibt.

Münster i. W., Physik. Institut der Universität, Oktober 1921.

¹⁾ Neuerdings wurde die Theorie für die elektrische Doppelbrechung von M. Born [Ann. d. Phys. (4) 55, 215, 1918] unter der Annahme erweitert, daß die Moleküle der Flüssigkeit bereits fertige elektrische Momente besitzen, die nicht erst durch das äußere elektrische Feld erregt werden; R. Gans [Ann. d. Phys. (4) 64, 481, 1921] hat außerdem die Wechselwirkung der Moleküle untereinander in Betracht gezogen.

²⁾ C. Bergholm, Arkiv för Matem. Astron. och Fys. 12, Nr. 3, 1917.

Eine Bemerkung zum T^3 -Gesetz der spezifischen Wärmen fester Körper ¹⁾.

Von Clemens Schaefer in Marburg.

(Eingegangen am 23. August 1921.)

Die Einsteinsche Theorie der spezifischen Wärmen schreibt dem festen Körper bekanntlich eine bestimmte Eigenfrequenz ν zu und erteilt jedem der $3N$ Freiheitsgrade eines Mols des Festkörpers gemäß der Quantentheorie die Energie:

$$\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

so daß die Gesamtenergie eines Mols gleich wird:

$$U = \frac{3N h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (1)$$

woraus die Molwärme $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$ sich dann ergibt zu:

$$C_v = 3R \frac{e^{h\nu/kT} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}. \quad (2)$$

Daraus folgt für tiefe Temperaturen, daß C_v sich verhält wie $e^{-h\nu/kT}$, d. h. daß die C_v -Kurve die T -Achse von unendlich hoher Ordnung berührt. Dieses letztere Ergebnis drückt sich bekanntlich experimentell dadurch aus, daß die nach Gleichung (2) berechneten spezifischen Wärmen viel schneller mit T abfallen, als die beobachteten.

Nernst und Lindemann haben eine ganz wesentliche Verbesserung dadurch erzielt, daß sie neben der Schwingungszahl ν noch eine zweite Schwingungszahl, nämlich $\nu/2$, einführten. Sie setzen demgemäß für die Energie des Mols an:

$$U = \frac{3N}{2} \left\{ \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu/2}{e^{h\nu/2kT} - 1} \right\}, \quad (3)$$

und erhalten für die Molwärme C_v die Gleichung:

$$C_v = \frac{3R}{2} \left\{ \frac{e^{h\nu/kT} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} + \frac{e^{h\nu/2kT} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right)^2}{(e^{h\nu/2kT} - 1)^2} \right\}. \quad (4)$$

¹⁾ Die obigen Betrachtungen habe ich zuerst im Sommer 1920 (am 15. Juni) in einer Sitzung der naturwissenschaftlichen Sektion der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur in Breslau, und später (am 25. Juli 1921) in einer Sitzung des Gauvereins „Hessengau“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Marburg vorgetragen.

Auch hier verschwindet C_v für $T = 0$ exponentiell, d. h. die C_v -Kurve besitzt auch hier in der Nähe des absoluten Nullpunktes eine Berührung von unendlich hoher Ordnung mit der T -Achse. Dennoch ist die Übereinstimmung unvergleichbar viel besser geworden als nach der Einsteinschen Gleichung (2). Dies liegt an folgendem: Jede Funktion der Form (2) — die Nernst-Lindemannsche Gleichung besteht aus zwei derartigen Gliedern — erreicht bei um so tieferen Temperaturen einen vorgeschriebenen Wert, je kleiner der Wert von ν ist. Demgemäß bewirkt das zweite Glied in Gleichung (4), da dort $\nu/2$ die Stelle von ν einnimmt, daß das exponentielle Verschwinden von C_v gewissermaßen zu tieferen Temperaturen herabgedrückt wird. Demgemäß versagt die Gleichung (4) erst bei viel tieferer Temperatur als die Gleichung (2).

Debye und unabhängig von ihm Born und v. Kármán haben nun einen weiteren Schritt getan, indem sie den Festkörper als ein System von N gekoppelten Massenpunkten betrachten, demselben also weder eine, noch zwei, sondern gemäß der Theorie der kleinen Schwingungen $3N$ Eigenfrequenzen zuordnen. Bezeichnen wir eine dieser Frequenzen durch ν_λ , so läßt sich die Energie des Mols darstellen durch:

$$U = \sum_{\lambda}^{1,3N} \frac{h\nu_\lambda}{e^{h\nu_\lambda/kT} - 1} \quad (5)$$

und die Molwärme entsprechend:

$$C_v = \frac{3R}{3N} \sum_{\lambda}^{1,3N} \frac{e^{h\nu_\lambda/kT} \left(\frac{h\nu_\lambda}{kT} \right)^2}{(e^{h\nu_\lambda/kT} - 1)^2} \quad (6)$$

Es ist klar, daß eine solche Formel noch sehr viel besser sein muß, als die Nernst-Lindemannsche.

Die Debyesche Theorie besitzt nun das Charakteristikum, daß in ihr die Eigenschwingungen ν_λ und ihre spektrale Verteilung dadurch berechnet werden, daß der aus N Molekülen bestehende Festkörper als Kontinuum aufgefaßt wird, auf den die Methoden der Elastizitätstheorie angewendet werden. Da ein Kontinuum aber unendlich viele Eigenschwingungen hat, so berücksichtigt Debye nur die $3N$ ersten davon, da nur diese einen physikalischen Sinn haben. Es läßt sich dann zeigen, daß die Zahl Z der Eigenschwingungen unterhalb einer bestimmten Frequenz ν gleich ist:

$$Z = FV\nu^3, \quad (7)$$

woraus für die Anzahl dZ der Eigenschwingungen im Intervalle zwischen ν und $\nu + d\nu$ folgt:

$$dZ = 3FV\nu^2 d\nu. \quad (7a)$$

Beide Gleichungen (7) und (7a) haben zur Voraussetzung, daß sowohl Z als auch dZ große Zahlen sind.

Dabei ist V das Volumen des Festkörpers pro Mol, F eine bestimmte Funktion der elastischen Konstanten und der Dichte des Festkörpers. Gemäß (7a) findet Debye die Gesamtenergie eines Mols in der Form eines Integrals:

$$U = \int_0^{\nu_m} \frac{3 F V \nu^2 d\nu \cdot h \nu}{e^{h \nu / k T} - 1}, \quad (8)$$

wenn ν_m die maximale Eigenfrequenz (die $3 N$ te) ist; man findet für diese aus (7) die Gleichung:

$$\nu_m = \left(\frac{3 N}{F V} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

Für tiefe Temperaturen nun ergibt sich aus Gleichung (8) für die Molwärme C_v das Grenzesetz:

$$C_v = \frac{3 R \cdot 77,938}{\Theta^3} \cdot T^3, \quad (10)$$

wo Θ , die sogenannte „charakteristische Temperatur“ des Festkörpers, die folgende Abkürzung ist:

$$\Theta = \frac{h \nu_m}{k}. \quad (11)$$

Dieses bekannte T^3 -Gesetz ist in der Tat durch die Messungen von Eucken und Schwers, Nernst und Schwers, Kamerlingh Onnes und Keesom vollkommen bestätigt worden.

Dennoch erscheint mir ein Punkt dieser glänzend bestätigten Theorie noch einer genaueren Diskussion wert.

Nach (10) nämlich hätte die C_v -Kurve mit der T -Achse eine Berührung von der dritten Ordnung in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Gerade darauf beruhe — so wird in der Literatur vielfach ausgesprochen¹⁾ — der fundamentale Unterschied gegen die Einstein-Nernst-Lindemannschen Gleichungen (2) und (4) und der Fortschritt über diese hinaus.

Dieses Resultat ist im höchsten Maße paradox, und wie wir zeigen wollen, auch gar nicht richtig. Denn die Debyesche Theorie des Festkörpers schreibt diesem $3 N$ Eigenfrequenzen zu, und so kann man das Ergebnis für U bzw. C_v in Form einer Summe von endlich vielen Einsteingliedern, d. h. in der Form der Gleichung (5) und (6)

¹⁾ Vgl. z. B. Nernst, die theor. u. exper. Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 51; ferner z. B. Schrödinger, Phys. ZS. 20, 420 ff., 1919, sowie zahlreiche andere Autoren.

schreiben. Eine jede solche endliche Summe von Einsteingliedern muß aber offenbar, wie jedes einzelne Einsteinglied, exponentielles Verschwinden von C_v für tiefe Temperaturen liefern. Es kann also unmöglich richtig sein, daß C_v sich im Limes für $T = 0$ proportional T^3 verhält. Und dennoch ist das T^3 -Gesetz glänzend bestätigt worden.

Lassen wir zunächst die Frage nach der experimentellen Bestätigung beiseite und fragen wir, woher in der Debyeschen Theorie das fragliche Ergebnis stammt.

Es stammt nicht etwa, wie man bei flüchtiger Prüfung meinen könnte, von der Approximierung des Diskontinuums durch ein Kontinuum und der Anwendung der elastischen Gleichungen her. Denn Debye verwendet das Kontinuum sozusagen als Rechenkunstgriff und berücksichtigt nachher die atomistische Struktur und die Endlichkeit der Zahl der Eigenschwingungen durch die Einführung der Größe ν_m , der Maximalfrequenz. Der Grund liegt vielmehr in der Integraldarstellung (8) für die Energie. Streng genommen ist diese nur zulässig, wenn die Gesamtheit der ν -Werte ein Kontinuum bildet. Dies ist aber nur der Fall in der Grenze für $N = \infty$ und $V = \infty$; in diesem Falle überdeckt das Spektrum einen endlichen Bereich von $\nu = 0$ bis $\nu = \nu_m$ „überall dicht“. Dabei ist der Grenzübergang zu $N = \infty$ und $V = \infty$ so zu vollziehen und [nach (9)] vollziehbar, daß ν_m endlich bleibt, was ja ein Charakteristikum der Debyeschen Theorie ist.

Der hier angedeutete Grenzübergang wird nun in dieser Theorie durch den Übergang zur Integraldarstellung (8) implizite vollzogen, und dann folgt sofort die ausnahmslose Gültigkeit des T^3 -Gesetzes für $\lim T = 0$.

In Wirklichkeit haben wir es aber immer mit endlichen Werten von N und V zu tun, und daraus ergibt sich, daß die Integraldarstellung (8), die nur asymptotische Gültigkeit besitzt, nicht streng auf die Wirklichkeit anwendbar ist.

Vielmehr ist einerseits die unterste Frequenz bei endlichem N und V nicht gleich Null, sondern etwa gleich ν_1 ; ferner liegen die unteren Frequenzen ($\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$), d. h. diejenigen des eigentlich „akustischen“ Spektrums keineswegs „dicht“, so daß (7a) für sie nicht anwendbar ist. Erst von einer bestimmten Minimalfrequenz (ν_p) ab — die im allgemeinen von der Gestalt des Körpers abhängen wird — liegen die Spektrallinien ν hinreichend dicht, um die Anwendung der Gleichungen (7), (7a) und die Anwendung einer Integraldarstellung analog (8) angenähert zu gestatten.

Wir setzen demgemäß statt (8) an:

$$U = \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{h\nu_{\lambda}}{e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1} + \int_{\nu_p}^{\nu_m} \frac{3 F V \nu^3 d\nu \cdot h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (12)$$

d. h. wir trennen die untersten Frequenzen von dem Integral ab und lassen die Integraldarstellung erst von ν_p ab gelten. Dabei ist ν_p , allerdings nur der Größenordnung nach, nach Gleichung (7) zu berechnen. Denn $(p-1)$ ist ja die Zahl der Eigenfrequenzen unterhalb ν_p ; also folgt aus (7):

$$p-1 = F \cdot V \cdot \nu_p^3,$$

oder:

$$\nu_p = \left(\frac{p-1}{F \cdot V} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

Wir können nun ganz analog wie Debye verfahren. Setzen wir

$$\frac{h}{k} \nu_p = \Theta_0 = \Theta \left(\frac{p-1}{3N} \right)^{1/3}, \quad (14)$$

und weiter

$$\frac{h\nu_m}{kT} = x, \quad \frac{h\nu_p}{kT} = x_0, \quad (15)$$

so folgt mit der Substitution

$$\frac{h\nu}{kT} = \xi \quad (16)$$

aus (12):

$$U = \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{h\nu_{\lambda}}{e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1} + 3 F V h \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_{x_0}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1}. \quad (17)$$

Da nach (9) $FV = \frac{3N}{\nu_m^3}$ ist, so kann diese Gleichung der Reihe nach folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{h\nu_{\lambda}}{e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1} + \frac{9Nh}{\nu_m^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_{x_0}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} \\ &= \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{h\nu_{\lambda}}{e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1} + \frac{9Nh\nu_m}{x^4} \int_{x_0}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = U_0 + U'. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Daraus folgt dann die Molwärme C_v nach der Formel:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{dU_0}{dT} + \frac{\partial U'}{\partial x} \frac{dx}{dT} + \frac{\partial U'}{\partial x_0} \frac{dx_0}{dT}. \quad (19)$$

Es ergibt sich dann durch elementare Rechnungen die Gleichung ($C_{v\infty} = 3R$):

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_v}{C_{v\infty}} = \frac{1}{3N} \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{\left(\frac{h\nu_{\lambda}}{kT}\right)^2 e^{h\nu_{\lambda}/kT}}{(e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1)^2} + \frac{12}{x^3} \int_{x_0}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\} \\ + \frac{3\nu_m}{\nu_p} \frac{x_0^5}{x^4(e^{x_0} - 1)}, \end{aligned} \quad (20)$$

die an Stelle der Debyeschen

$$\frac{C_v}{C_{v\infty}} = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \quad (20a)$$

zu treten hat. Übrigens können wir, indem wir die aus (13) und (15) folgenden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\nu_m}{\nu_p} &= \left(\frac{3N}{p-1}\right)^{1/3}, \\ \frac{x}{x_0} &= \left(\frac{3N}{p-1}\right)^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

benutzen, unsere Gleichung (20) noch anders schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_v}{C_{v\infty}} = \frac{1}{3N} \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{\left(\frac{h\nu_{\lambda}}{kT}\right)^2 e^{h\nu_{\lambda}/kT}}{(e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1)^2} + \frac{12}{x^3} \int_{x\left(\frac{p-1}{3N}\right)^{1/3}}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\} \\ + \frac{3(p-1)^{4/3}}{(3N)^{4/3}} \times \frac{1}{e^{x\left(\frac{p-1}{3N}\right)^{1/3}} - 1}. \end{aligned} \quad (22)$$

Nun können wir drei Temperaturintervalle unterscheiden:

1. T sei extrem hoch, das heißt sowohl x als auch $x_0 = x\left(\frac{p-1}{3N}\right)^{1/3}$ seien sehr klein. Dann ist in dem Integrale im zweiten Gliede in (22) ξ dauernd sehr klein. Also kann $e^{\xi} - 1 = \xi$ gesetzt werden; ähnlich in den Nennern der anderen Terme. So folgt:

$$\left(\frac{C_v}{C_{v\infty}}\right)_{T=\infty} = \frac{p-1}{3N} + \frac{12}{x^3} \frac{x^3 - x_0^3}{3} - 3 + \frac{3(p-1)}{3N},$$

was wegen

$$\left(\frac{x_0}{x}\right)^3 = \frac{p-1}{3N}$$

übergeht in:

$$\frac{C_v}{C_{v\infty}} = \frac{p-1}{3N} + 4\left(1 - \frac{p-1}{3N}\right) - 3 + \frac{3(p-1)}{3N},$$

und das ist gleich:

$$\frac{C_v}{C_{v\infty}} = 1, \quad (23)$$

d. h. das ist das Dulong-Petitsche Gesetz, das auch hier als Grenzesetz folgt, wie es sein muß.

2. T sei so klein, daß x sehr groß, dagegen $x_0 = x \left(\frac{p-1}{3N} \right)^{1/3}$ sehr klein sei. Dann können wir in dem Integral im zweiten Gliede rechts in (22) die untere Grenze einfach gleich Null, die obere einfach gleich unendlich setzen, wodurch das Integral selbst in einen Zahlenfaktor übergeht. Im dritten Gliede ist der Nenner angenähert gleich e^x , im vierten dagegen gleich $x \left(\frac{p-1}{3N} \right)^{1/3}$. So wird:

$$\left(\frac{C_v}{C_{v\infty}} \right)_{x_0 \text{ klein}}^{x \text{ groß}} = \frac{1}{3N} \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{\left(\frac{h\nu_{\lambda}}{kT} \right)^2 e^{h\nu_{\lambda}/kT}}{(e^{h\nu_{\lambda}/kT} - 1)^2} + \frac{12}{x^3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - 3xe^{-x} + \frac{p-1}{N}.$$

Das dritte Glied kommt gegen das zweite nicht in Betracht; das erste Glied hat, da $\frac{h\nu_{\lambda}}{kT} < x_0$, also klein ist, den angenäherten Wert $\frac{p-1}{3N}$, liefert also mit dem letzten Gliede zusammen genommen $\frac{4(p-1)}{3N}$, was wegen des großen Wertes von N verschwindet. Daher ist angenähert:

$$\left(\frac{C_v}{C_{v\infty}} \right)_{x_0 \text{ klein}}^{x \text{ groß}} = \frac{12}{x^3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = \frac{12}{\Theta^3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} \cdot T^3,$$

oder nach Ausrechnung des Zahlenfaktors:

$$\left(\frac{C_v}{C_{v\infty}} \right)_{x_0 \text{ klein}}^{x \text{ groß}} = \frac{77,938}{\Theta^3} T^3, \quad (24)$$

d. h. das Debyesche T^3 -Gesetz, das also nicht für beliebig tiefe Temperaturen gilt, d. h. nicht für $\lim T = 0$, sondern nur bis zu solchen Temperaturen, daß x_0 noch klein ist.

3. T sei extrem klein, so daß x und $x_0 = x \left(\frac{p-1}{3N} \right)^{1/3}$ beide sehr groß sind. Dieses Temperaturintervall existiert bei Debye nicht, da er $x_0 = 0$ nimmt; für ihn reicht unser zweites Temperaturgebiet bis herab zu $T = 0$ und mit ihm das T^3 -Gesetz, was aber nur asymptotisch richtig ist. Bei uns ist in dem vorliegenden Inter-

valle schließlich nur noch das Glied mit der kleinsten Frequenz (ν_1) maßgebend, so daß für $\lim T = 0$ wird:

$$\left(\frac{C_v}{C_{v\infty}}\right)_{T=0} = \frac{1}{3N} \left(\frac{h\nu_1}{kT}\right)^3 e^{-h\nu_1/kT}, \quad (25)$$

d. h. C_v verschwindet exponentiell bei den tiefsten Temperaturen, wie wir es oben behauptet haben.

Die experimentell gefundene Gültigkeit des T^3 -Gesetzes bei tiefen Temperaturen kann daher nur darauf beruhen, daß wegen der großen Zahl ($3N$) der Eigenschwingungen die Gültigkeit der letzten Gleichung (25) erst bei extrem tiefen Temperaturen beginnt, die experimentell nicht erreicht werden. Wir kommen auf diese quantitative Frage gleich noch genauer zurück.

Prinzipiell ist aber festzustellen: Es existiert für jeden Körper eine endliche, wenn auch sehr niedrige Temperatur, unterhalb der das Debyesche T^3 -Gesetz nicht gilt.

Unterhalb dieser Temperatur hängt nun die spezifische Wärme, wie ein Blick auf Gleichung (25) ergibt, von der Gestalt des untersuchten Körpers ab, da, wie schon vorher bemerkt, die untersten Schwingungszahlen $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_p$ von dieser abhängen. Das heißt aber im Grunde nichts anderes, als daß der aus der Thermodynamik gebräuchliche Begriff der spezifischen Wärme in diesem Temperaturintervall hinfällig wird. Was hier von der spezifischen Wärme gesagt wird, gilt mutatis mutandis von allen anderen thermodynamischen Begriffen: bei so tiefen Temperaturen hat ein endliches mechanisches System eben zu wenig Freiheitsgrade, als daß die thermodynamischen Begriffe noch angewendet werden dürften.

Einen Anhalt dafür, wie tief diese Temperatur ist, erhält man durch folgende Überlegung: Nehmen wir an — was für die Gültigkeit des Debyeschen Gesetzes allerdings die günstigste Annahme ist, die wir machen können —, daß nur eine Eigenschwingung ν_1 von dem Integrale abzutrennen sei, d. h. nehmen wir $p = 2$ an, so ist nach (14) und (15):

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{k} \nu_1 &= \Theta_0 = \Theta \left(\frac{1}{3N} \right)^{1/3}, \\ x_0 &= \frac{h\nu_1}{kT} = \frac{\Theta_0}{T}. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Damit also x_0 groß werde, wie es in dem dritten Temperaturintervall erfordert wird, muß $T \ll \Theta_0$ sein. Die folgende Tabelle

enthält nun eine Zusammenstellung der Θ -Werte, die wir dem schon zitierten Referate Schrödingers entnehmen, und die Θ_0 -Werte nach Gleichung (26). Diese so berechneten Θ_0 -Werte sind so enorm klein¹⁾, daß die experimentelle Bestätigung des T^3 -Gesetzes bis zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen vollkommen klar ist: man befindet sich eben immer in dem zweiten Temperaturintervall. Man erkennt also gleichzeitig hier sehr schön, mit welcher kolossaler Annäherung die einfache Theorie Debyes gilt.

Stoff	Θ	$\Theta_0 \cdot 10^8$	Stoff	Θ	$\Theta_0 \cdot 10^8$
Pb	880 abs.	71,5 ⁰ abs.	Cu	315 ⁰ abs.	256 ⁰ abs.
Cd	168	136	Al	398	323
K Br	177	144	Fe	453	368
Ag	215	174	Ca F ₂	474	385
K Cl	230	187	Fe S ₂	645	524
Na Cl	287	228	C	1843	1498

Unter besonderen Bedingungen scheint es jedoch möglich zu sein, worauf mich Herr Eucken aufmerksam machte, die Zahlen Θ_0 stark in die Höhe zu drücken, und damit das dritte Temperaturintervall experimentell zugänglich zu machen.

Denken wir uns nämlich das untersuchte Mol nicht, wie bisher, aus einem homogenen Block zu N Molekülen bestehend, sondern aus N_0 getrennten Stücken mit dem Volumen V' , jedes zu N' Molekülen, so daß

$$N = N_0 N' \\ \text{und } V = N_0 V'$$

ist, und betrachten wir die einzelnen Stücke als unabhängig voneinander, so haben wir bei Benutzung der folgenden Abkürzungen:

$$\left. \begin{aligned} V'_m &= \left(\frac{3 N'}{F V'} \right)^{1/3} = V_m, & V'_p &= \left(\frac{p-1}{F V'} \right)^{1/3} = V_p N_0^{1/3} \\ \frac{h \nu'_m}{k T} &= x' = K, & \frac{h \nu'_p}{k T} &= x'_0 = x_0 N_0^{1/3} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

nach leichter Rechnung:

$$\begin{aligned} \frac{C_v}{3 R} &= \frac{1}{3 N'} \sum_{\lambda}^{1, p-1} \frac{\left(\frac{h \nu_{\lambda}}{k T} \right)^2 e^{h \nu_{\lambda} / k T}}{(e^{h \nu_{\lambda} / k T} - 1)^2} + \frac{12}{x_0^3} \int_{x'_0}^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3 x}{e^x - 1} \\ &+ \frac{3 V_m}{V_p} \frac{1}{x^4} \frac{x_0^5}{e^{x_0} - 1} \end{aligned}$$

¹⁾ Allerdings ist wegen der Abtrennung nur einer Eigenschwingung ν_1 sehr ungünstig für uns gerechnet!

Diese Gleichung unterscheidet sich von der bisherigen Gleichung (20) nur dadurch, daß N' und V' an Stelle von N und V getreten sind; denn x bleibt bei dieser Substitution erhalten, x_0 geht in x'_0 über. An Stelle von Θ_0 der Gleichung (26) tritt also entsprechend:

$$\Theta'_0 = \Theta \left(\frac{1}{3 N'} \right)^{1/3},$$

und man kann sich fragen, wie klein N' gewählt werden muß, um Θ'_0 z. B. für Kohlenstoff (Diamant) etwa auf 100° abs. zu bringen. Nach der Tabelle und der letzten Gleichung ist dafür:

$$\left(\frac{100}{1843} \right)^3 = \frac{1}{3 N'},$$

woraus sich ergibt:

$$N' \cong 2 \cdot 10^8.$$

Wenn es also gelänge, die betreffende Substanz in so feiner Verteilung zur Untersuchung der spezifischen Wärmen zu benutzen (nach den Angaben von Debye und Scherrer müßte sich amorphe Kohle gut hierzu eignen), so könnte man hoffen, schon bei erreichbaren Temperaturen Abweichungen vom T^3 -Gesetz zu finden¹⁾.

Breslau, Physikal. Institut der Universität, im August 1920.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Es ist allerdings zu beachten, daß die N_0 einzelner Bestandteile des Mols eine Brownsche Molekularbewegung ausführen werden, deren Energie mit zu berücksichtigen wäre; dadurch könnte der obige Effekt ganz oder teilweise kompensiert werden.

Soeben bemerke ich übrigens, daß auf S. 217 ff. der neuesten Auflage (1921) seiner „Wärmestrahlung“ M. Planck ganz analoge Betrachtungen mit wesentlich identischem Ergebnis angestellt hat.

Ultrarote Eigenfrequenzen der Selenate und Chromate¹⁾.

Von Clemens Schaefer und Martha Schubert in Marburg.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1921.)

In früheren Arbeiten²⁾ haben wir die ultraroten Eigenschwingungen der Carbonate und Sulfate, sowie der Nitrates und das Verhalten des Kristallwassers untersucht, im Intervalle von 1 bis 20μ . Im folgenden teilen wir die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchung für die Selenate und Chromate mit, die mit den analogen Sulfaten isomorph sind. Es tritt jedesmal an Stelle der SO_4 -Gruppe bei den Sulfaten bzw. die SeO_4 -Gruppe bei den Selenaten und die CrO_4 -Gruppe bei den Chromaten.

Da wir bei den Nitraten (NO_3 -Gruppe) gefunden hatten, daß Zahl und Lage der Eigenfrequenzen denen der Carbonate (CO_3 -Gruppe) ganz analog sind, so war zu erwarten, daß ähnliche Beziehungen zu den Sulfaten sich bei der Untersuchung der nahestehenden Selenate und Chromate ergeben würden. Wir werden am Schlusse auf diese Frage eingehen.

I. Teil: Selenate.

Zur Untersuchung kamen sechs einfache Selenate, eine isomorphe Mischung zweier Selenate und sechs Doppelselenate. Diese Substanzen sind unseres Wissens bisher überhaupt nicht untersucht worden.

Sämtliche Selenatkristalle, die von dem bekannten Kristallzüchter Hrn. C. Goldbach in Zell am Harmersbach in Baden hergestellt worden waren, waren sehr klein, so daß größere Platten dadurch hergestellt werden mußten, daß einzelne Stücke mosaikartig zusammengesetzt wurden, wobei eine ebene Glasplatte als Unterlage diente. Da diese Platten auch im polarisierten Lichte verwendet wurden, mußte auf den Parallelismus der Orientierung der einzelnen Stücke strengstens geachtet werden. Die schwierige Aufgabe wurde von der Firma Voigt u. Hochgesang in Göttingen in vortrefflicher Weise gelöst. Auch die Ebenheit der Platten ließ nichts zu wünschen übrig, und die Fugen zwischen den einzelnen Stücken, aus denen eine

¹⁾ Mit Unterstützung der Jubiläumshrengabe der Provinz Schlesien.

²⁾ Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50, 283, 1916; ebenda 50, 339, 1916; ebenda 55, 397, 1918; ebenda 55, 577, 1918; ebenda 59, 583, 1919. Vgl. auch die Breslauer Dissertation von K. Brieger, ebenda 57, 287, 1918.

Platte bestand, waren so schmal, daß ihretwegen bei der Bestimmung des Reflexionsvermögens nur eine kleine Korrektion angebracht zu werden brauchte.

A. Messungen im natürlichen Lichte.

a) Einfache Selenate. Zur Untersuchung kamen folgende einfachen Selenate: Kaliumselenat, Manganselenat, Nickelselenat, Kupferselenat, Cadmiumselenat. Wir besprechen die Ergebnisse unserer Messungen in der angegebenen Reihenfolge, indem wir bei jeder Substanz die notwendigen Bemerkungen hinzufügenen.

1. Kaliumselenat (SeO_4K_2). Kaliumselenat kristallisiert wie das ihm isomorphe Kaliumsulfat im rhombischen System. Die Kri-

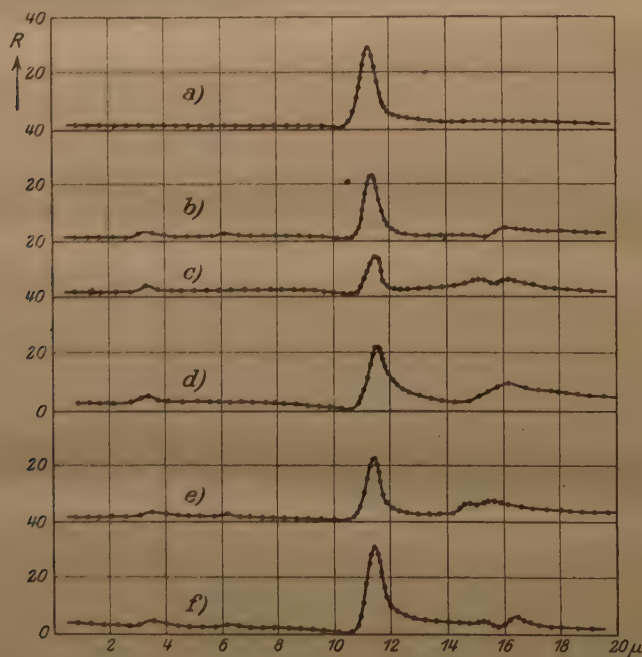


Fig. 1.

a) Kaliumselenat, b) Manganselenat, c) Nickelselenat,
d) Kupferselenat, e) Zinkselenat, f) Cadmiumselenat.

stalle waren nicht einheitlich, sondern aus mehreren Exemplaren so verwachsen, daß sie den Eindruck von hexagonalen Bipyramiden machten. Zur Untersuchung kamen Schnitte parallel der Basis der pseudohexagonalen Bipyramide. Das Ergebnis der Messung zeigt Kurve a der Fig. 1. In ihr sind, wie in allen folgenden, die Wellen-

längen in μ als Abszissen, die Werte des Reflexionsvermögens als Ordinaten aufgetragen. Man erkennt ein ausgeprägtes Maximum bei ungefähr 11μ . Der genauere Wert der Wellenlänge ist

$$\lambda = 11,20\mu.$$

Kaliumselenat ist das einzige der uns zur Verfügung stehenden Selenate, das kein Kristallwasser besitzt, was man auch deutlich an der Kurve sieht, indem diese im Gegensatz zu den folgenden z. B. bei $3,2\mu$ das bekannte Wassermaximum nicht aufweist.

2. Manganselenat ($\text{SeO}_4\text{Mn} + 5\text{H}_2\text{O}$). Manganselenat tritt in verschiedenen Kristallformen auf, die sich durch ihren Gehalt an Kristallwasser unterscheiden. Während das zwei Moleküle Wasser enthaltende Manganselenat rhombisch kristallisiert, ist das untersuchte mit fünf Molekülen triklin, und zwar tafelig nach (100). Die untersuchte Platte war aus Schnitten parallel der Fläche (100) zusammengesetzt. Das Ergebnis der Messung zeigt Kurve *b* der Fig. 1. Es zeigt sich wieder ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 11μ , außerdem noch ein kleineres oder besser mehrere kleinere bei ungefähr 16μ . Auf diese letzteren Maxima, die bei allen kristallwasserhaltigen Selenaten — ebenso wie früher bei den Sulfaten — auftreten, gehen wir im folgenden nicht weiter ein, da sie dem Wasser zuzuschreiben sind, mit dem wir uns hier nicht beschäftigen wollen. Es wäre allerdings eine unserer Ansicht nach dankbare Aufgabe, der Frage nachzugehen, in welcher Weise die Bindung im Kristall die Lage und Art dieser Wassermaxima beeinflusst; für die Maxima bei $3,2\mu$ und $6,2\mu$ ist sie durch unsere früheren Arbeiten beantwortet. Das der SeO_4 -Gruppe zuzuschreibende Maximum bei etwa 11μ besitzt folgende genauere Wellenlänge:

$$\lambda = 11,36\mu.$$

3. Nickelselenat ($\text{SeO}_4\text{Ni} + 6\text{H}_2\text{O}$). Nickelselenat kristallisiert wie das isomorphe Nickelsulfat bei sechs Molekülen Wassergehalt im tetragonalen System, ist also einachsige. Zur Untersuchung gelangte eine aus vier Kristallen zusammengesetzte Platte, die die optische Achse enthielt. Den spektralen Verlauf des Reflexionsvermögens zeigt Kurve *c* in Fig. 1. Es zeigt sich wieder das ausgeprägte Maximum in derselben Spektralgegend mit der genaueren Wellenlänge

$$\lambda = 11,44\mu.$$

4. Kupferselenat ($\text{SeO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$). Kupferselenat ist mit Kupfersulfat isomorph und kristallisiert wie dieses im triklinen System. Die Kurve *d* der Fig. 1 zeigt den Verlauf des Reflexionsvermögens

an einem Schnitt unbekannter Orientierung. Das auch hier auftretende Maximum hat die Wellenlänge

$$\lambda = 11,52\mu.$$

5. Zinkselenat ($\text{SeO}_4\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$). Zinkselenat tritt je nach dem Gehalt an Kristallwasser in zwei verschiedenen Kristallformen auf. Die untersuchten Kristalle enthielten sechs Moleküle Wasser; unter diesen Umständen ist Zinkselenat tetragonal, also optisch einachsrig. Zur Untersuchung gelangte eine Platte, die die optische Achse enthält. Der Verlauf des Reflexionsvermögens findet sich in Kurve *e* der Fig. 1. Das Maximum desselben besitzt die genauere Wellenlänge

$$\lambda = 11,44\mu.$$

6. Cadmiumselenat ($\text{SeO}_4\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$). Cadmiumselenat kristallisiert rhombisch bipyramidal. Es ist tafelig nach der Basis (010). Die benutzte Platte war aus Kristallen parallel der Basis zusammengesetzt. Das Ergebnis der Messung ist in Kurve *f* der Fig. 1 enthalten. Die Wellenlänge des Reflexionsmaximums fand sich zu

$$\lambda = 11,44\mu.$$

b) Isomorphe Mischung zweier Selenate. Als Vertreter dieser Gruppe haben wir Lithium-Natriumselenat untersucht.

7. Lithium-Natriumselenat $[(\text{SeO}_4)_2\text{Na}_3\text{Li} + 6\text{H}_2\text{O}]$. Diese Substanz stand uns in einem großen Exemplar zur Verfügung, so



Fig. 2. Lithium-Natriumselenat.

daß zur Untersuchung ein einziger Kristall genügte; sie kristallisiert hexagonal. Der untersuchte Schnitt enthielt die optische Achse. Den Verlauf des Reflexionsvermögens zeigt die Fig. 2.

Die genauere Wellenlänge des auch hier auftretenden Maximums ist

$$\lambda = 11,38\mu.$$

c) Doppelselenate. Hier haben wir die folgenden Substanzen untersucht:

8. Magnesium-Ammoniumselenat, 9. Mangan-Ammoniumselenat, 10. Nickel-Ammoniumselenat, 11. Kobalt-Ammoniumselenat, 12. Nickel-Kaliumselenat, 13. Zink-Kaliumselenat. Diese sechs Stoffe besitzen sämtlich sechs Moleküle Kristallwasser und kristallisieren im monosymmetrischen System. Die untersuchten Platten waren aus Schnitten hergestellt, die die Achsen des größten und kleinsten Brechungs-

exponenten enthielten. Den spektralen Verlauf des Reflexionsvermögens ergibt Fig. 3 in der oben angegebenen Reihenfolge. Die genaueren Wellenlängen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Nr.	Material	λ	Figur 3
8	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Mg} (\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,18 μ ; 11,36 μ	Kurve a
9	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Mn} (\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,44 μ ; 11,68 μ	" b
10	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Ni} (\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,18 μ ; 11,42 μ	" c
11	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Co} (\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,48 μ	" d
12	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Ni K}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,16 μ ; 11,52 μ	" e
13	$(\text{SeO}_4)_2 \text{Zn K}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11,22 μ ; 11,5 μ	" f

Alle diese Stoffe besitzen also auch ein Maximum in derselben Spektralgegend. Nur zeigt es sich hier — mit Ausnahme von Kobalt-Ammoniumselenat¹⁾ —, daß dieses Maximum komplex ist.

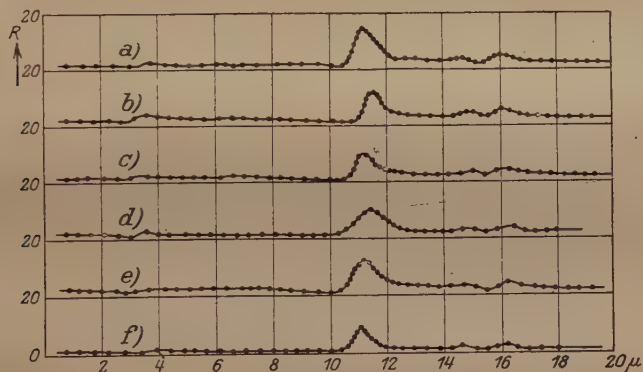


Fig. 3.

- a) Magnesium-Ammoniumselenat, d) Kobalt-Ammoniumselenat,
 b) Mangan-Ammoniumselenat, e) Nickel-Kaliumselenat,
 c) Nickel-Ammoniumselenat, f) Zink-Kaliumselenat.

Zusammenfassend und zugleich verallgemeinernd können wir das Ergebnis so aussprechen:

Alle Selenate besitzen in der Gegend von 11 μ ein ausgeprägtes Maximum des Reflexionsvermögens, das den Schwingungen des SeO_4 -Ions zuzuschreiben ist. Dieses Maximum ist das Analogon zu dem Maximum der Sulfate bei etwa 9 μ .

¹⁾ Bei der Untersuchung im polarisierten Licht erweist sich auch dieses Maximum als komplex, wie zu erwarten war.

B. Messungen im polarisierten Lichte.

a) Einachsige Selenate. Wie bekannt ist und wie wir bereits in unserer ersten Arbeit über die Sulfate und Carbonate aus-einandersetzen, wird die Strahlung schon durch die Spektrometer-anordnung teilweise polarisiert. Um im natürlichen Lichte die von der teilweisen Polarisation herrührende Fehlerquelle zu vermeiden, wurde bei diesen Messungen der Kristallschnitt stets so aufgestellt, daß die in der Fläche liegenden Achsen Winkel von 45 Grad mit der Einfallsebene bildeten. Dann liefert das teilweise polarisierte Licht dasselbe Resultat wie natürliches.

Für die einachsigen Kristalle genügt eine einzige parallel der optischen Achse geschnittene Platte, um die Untersuchung des Reflexionsvermögens für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl zu ermöglichen. Die Strahlung wurde durch Einschalten des früher beschriebenen Selenpolarisators polarisiert.

1. Nickelselenat. Da die Intensität der Strahlung sehr gering war, wurde das Reflexionsvermögen für die beiden Strahlen nach der bereits bei den Sulfaten angewendeten Methode mit natürlichem Lichte bestimmt, indem sowohl das Reflexionsvermögen R_{\perp} für eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Platte als auch dasjenige für eine parallel zur Achse geschnittene ermittelt wurde, die in der oben erwähnten Weise gegen die Einfallsebene orientiert war. Diese Messung ergab also R_{nat} .

Da stets $R_{\text{nat}} = \frac{1}{2} R_{\perp} + \frac{1}{2} R_{\parallel}$
ist, so folgt für das Reflexionsvermögen R_{\parallel}

$$R_{\parallel} = 2 R_{\text{nat}} - R_{\perp}.$$

Wie man aus Fig. 4 ersieht, zerlegt sich das Maximum bei $11,44 \mu$ in zwei getrennte Maxima, und zwar folgt für die Schwingung senkrecht zur optischen Achse $\lambda_{\perp} = 11,36 \mu$,
und für die parallele Schwingung

$$\lambda_{\parallel} = 11,46 \mu.$$

2. Zinkselenat. Bei Zinkselenat stand uns nur eine Platte zur Verfügung, die aus Schnitten parallel der optischen Achse zusammengesetzt war. Die Eigenschwingung liegt für den parallel der optischen Achse schwingenden Strahl bei

$$\lambda_{\parallel} = 11,43 \mu.$$

und für den senkrecht zur optischen Achse schwingenden bei

$$\lambda_{\perp} = 11,48 \mu.$$

Die relative Lage und Intensität der Maxima zeigt Fig. 5.

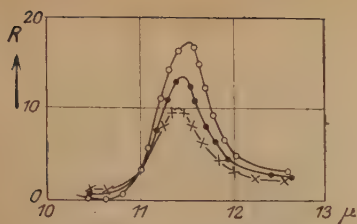


Fig. 4. Nickelselenat.

o o o El. Vekt. \perp opt. Achse
x x x El. Vekt. \parallel opt. Achse
... Natürl. Licht

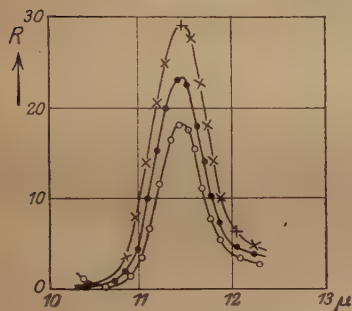


Fig. 5. Zinkselenat.

o o o El. Vekt. \perp opt. Achse
x x x El. Vekt. \parallel opt. Achse
... Natürl. Strahlung

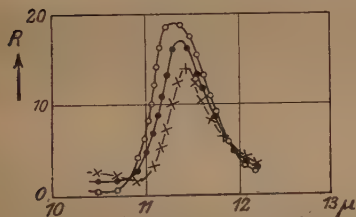


Fig. 6. Lithium-Natriumselenat.

o o o El. Vekt. \perp opt. Achse
x x x El. Vekt. \parallel opt. Achse
... Natürl. Strahlung

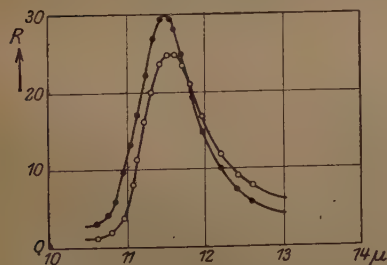


Fig. 7. Cadmiumselenat.

... El. Vekt. \parallel Achse a
o o o El. Vekt. \parallel Achse b

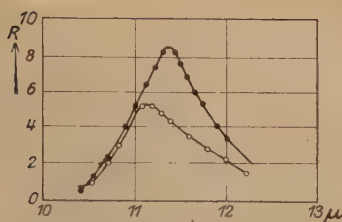


Fig. 8.

Magnesium-Ammoniumselenat.

... El. Vekt. \parallel Achse a
o o o El. Vekt. \parallel Achse c

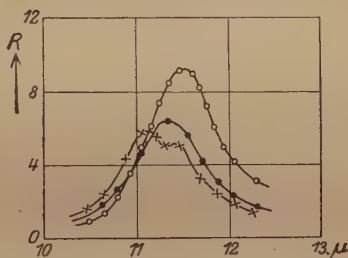


Fig. 9. Nickel-Ammoniumselenat.

o o o El. Vekt. \parallel Achse a
... El. Vekt. \parallel Achse b
x x x El. Vekt. \parallel Achse c

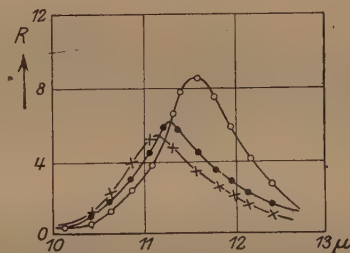


Fig. 10. Kobalt-Ammoniumselenat.

o o o El. Vekt. \parallel Achse a
... El. Vekt. \parallel Achse b
x x x El. Vekt. \parallel Achse c

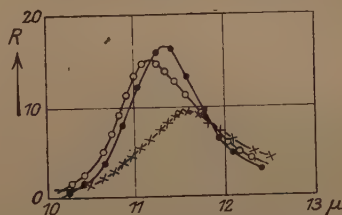


Fig. 11. Nickel-Kaliumselenat.

o o o El. Vekt. \parallel Achse a
... El. Vekt. \parallel Achse b
x x x El. Vekt. \parallel Achse c

3. Lithium-Natriumselenat. Von diesem Kristall besaßen wir zwei schöne Schnitte parallel und senkrecht zu der optischen Achse. Es konnte deshalb das beim Nickelselenat angewendete Verfahren auch hier benutzt werden. So ergab sich (Fig. 6) für die beiden Maxima:

$$\lambda_{\perp} = 11,30 \mu; \quad \lambda_{\parallel} = 11,42 \mu.$$

b) Zweiachsige Selenate. Bei den zweiachsigen Kristallen sind mindestens zwei in den Symmetrieebenen ab , bc oder ac geschnittene Platten erforderlich, um das Reflexionsvermögen der parallel den drei kristallographischen Hauptrichtungen a , b , c schwingenden Strahlen zu ermitteln.

1. Cadmiumselenat. Die untersuchte Platte war eine Fläche aus Schnitten parallel der Basis. Sie enthielt die Achsen a und b , also die Achsen des kleinsten und mittleren Brechungsexponenten. Wie Fig. 7 zeigt, ergeben sich zwei Eigenschwingungen bei

$$\lambda = 11,44 \mu \text{ (parallel der } a\text{-Achse),}$$

$$\lambda = 11,60 \mu \text{ (parallel der } b\text{-Achse).}$$

Eine andere Platte war uns nicht zugänglich, so daß wir die Schwingung parallel der c -Achse nicht bestimmen konnten.

2. Magnesium-Ammoniumselenat. Bei diesem Kristall war gleichfalls nur eine Platte aus einer Reihe von Schnitten parallel der Ebene vorhanden, die die Achsen des größten und kleinsten Brechungsexponenten enthält. Es zeigt sich auch hier ein deutlicher Dichroismus des Reflexionsvermögens. Aus Fig. 8 folgen die beiden Eigenschwingungen:

$$\lambda = 11,36 \mu \text{ (parallel der } a\text{-Achse),}$$

$$\lambda = 11,18 \mu \text{ (parallel der } c\text{-Achse).}$$

Die Schwingung parallel der b -Achse konnte aus Mangel an Material nicht bestimmt werden.

3. Nickel-Ammoniumselenat. Die Messung an zwei Flächen ergab folgendes Resultat: Zunächst fanden wir bei Untersuchung der Fläche parallel ac , daß das Reflexionsmaximum komplex ist, nämlich aus einer Schwingung mit der Wellenlänge $11,42 \mu$ parallel der a -Achse und zwei Schwingungen mit den Wellenlängen $11,15 \mu$ und $11,38 \mu$ parallel der c -Achse besteht. Ferner gab die zweite Fläche, die parallel ab war, wiederum eine Aufspaltung des Maximums, und zwar $11,30 \mu$ parallel der b -Achse und $11,42 \mu$ parallel der a -Achse, so daß im ganzen das im natürlichen Lichte gemessene Reflexionsmaximum sich als aus drei Gruppen zusammengesetzt erweist. Jede

der drei Schwingungsgruppen gehört einer bestimmten Schwingungsrichtung im Kristall an, nämlich

- der α -Achse die Schwingung bei $11,42\mu$,
- der β -Achse die Schwingung bei $11,30\mu$,
- der γ -Achse die Schwingungen bei $11,15\mu$ und $11,38\mu$.

Die gegenseitige Lage der Eigenschwingungen ist in Fig. 9 dargestellt.

4. Kobalt-Ammoniumselenat. Hier ergab sich im wesentlichen dasselbe. Die Untersuchung zweier Flächen zeigte, daß das Reflexionsmaximum bei etwa 11μ sich in drei zerlegte, und zwar mit den folgenden Wellenlängen und Schwingungsrichtungen:

- $\lambda = 11,56\mu$ (parallel der α -Achse),
- $\lambda = 11,22\mu$ (" " β - "),
- $\lambda = 11,12\mu$ (" " γ - ").

Die Verhältnisse sind in Fig. 10 dargestellt.

5. Nickel-Kaliumselenat. Auch hier zerlegt sich das Maximum in die folgenden Partialschwingungen:

- $\lambda = 11,56\mu$ (parallel der α -Achse),
- $\lambda = 11,32\mu$ (" " β - "),
- $\lambda = 11,18\mu$ (" " γ - ").

Die gegenseitige Lage der Eigenschwingungen zeigt Fig. 11.

Zusammenfassend und zugleich verallgemeinernd können wir unsere Ergebnisse so aussprechen:

Das der SeO_4 -Gruppe zukommende Reflexionsmaximum bei etwa 11μ zerspaltet sich bei den einachsigen Kristallen in zwei, bei den zweiachsigen Kristallen in drei Gruppen von Eigenschwingungen, die je einer bestimmten Schwingungsrichtung im Kristall zugeordnet sind.

Das ist dasselbe Ergebnis, das wir schon früher bei den Sulfaten, Carbonaten und Nitraten fanden, und an dessen allgemeinem Charakter kein Zweifel mehr bestehen kann.

II. Teil: Chromate.

A. Messungen im natürlichen Lichte.

Auch bei den Chromaten war unser Bestreben darauf gerichtet, ein möglichst reichhaltiges Material zu untersuchen. Es gelang uns indessen nur, uns ein einfaches Chromat, eine isomorphe Mischung zweier Chromate und ein Doppelchromat zu verschaffen. Ferner haben wir noch, was wir hier des Gegensatzes wegen mitteilen wollen, das Reflexionsvermögen von Kaliumchromat untersucht.

1. Kaliumchromat (CrO_4K_2). Von Kaliumchromat konnten wir nur eine Reihe kleiner Kristalle, von Goldbach gezüchtet, erhalten. Wir stellten uns daher eine Platte aus gleichartig orientierten Schnitten her. Kaliumchromat kristallisiert im rhombischen System. Den Verlauf

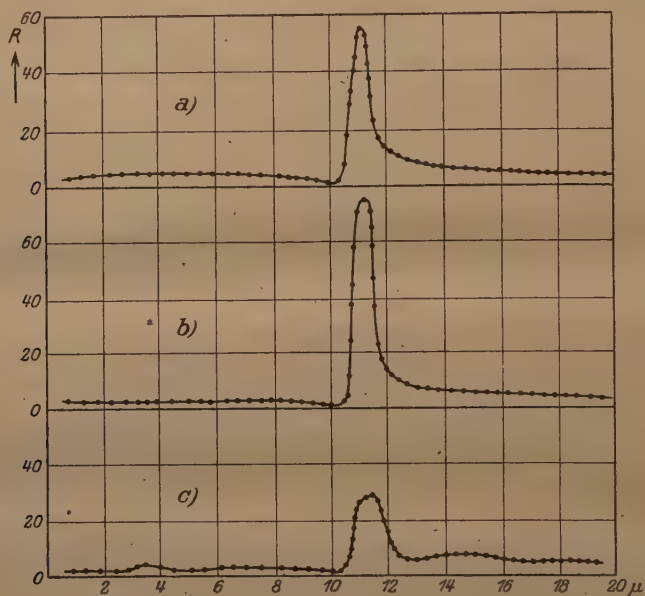


Fig. 12.

a) Kaliumchromat, b) Natrium-Kaliumchromat, c) Magnesium-Ammoniumchromat. des Reflexionsvermögens zeigt Kurve a der Fig. 12. Es zeigt sich auch hier nur ein starkes Maximum von etwa 60 Proz. bei $11,16\mu$.

2. Natrium-Kaliumchromat $[(\text{CrO}_4)_2\text{K}_3\text{Na}]$. Diese Substanz kristallisiert, wie Natrium-Kaliumsulfat, im hexagonalen System. Die untersuchte Platte, wiederum aus einer Reihe kleiner Schnitte zusammengesetzt, war senkrecht zur optischen Achse. Das Reflexionsvermögen stellt Kurve b der Fig. 12 dar. Es zeigt sich ein sehr starkes Reflexionsvermögen von etwa 80 Proz. bei ungefähr $11,2\mu$.

3. Magnesium-Ammoniumchromat $[(\text{CrO}_4)_2\text{Mg}(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$. Diese Substanz ist ein Doppelchromat mit sechs Molekülen Kristallwasser und kristallisiert im monosymmetrischen System. Sie ist mit den bereits untersuchten analogen Doppelsulfaten und Doppelselenaten isomorph. Es standen uns hier zwei schöne große von Goldbach gezüchtete Kristalle zur Verfügung. Zur Messung im natürlichen Lichte verwendeten wir einen Schnitt, der die Achse des größten und kleinsten Brechungsindex enthält. Das Ergebnis

der Messung ist in Kurve *c* der Fig. 12 dargestellt. Es zeigt sich wiederum nur ein Maximum, das komplex ist bei

$$\lambda = 11,3 \mu \quad \text{und} \quad \lambda = 11,42 \mu.$$

4. Kaliumbichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$). Im Anschluß an die Chromate haben wir auch noch Kaliumbichromat untersucht. Es ist nicht wunderbar, daß hier das Reflexionsvermögen einen wesentlich komplizierteren

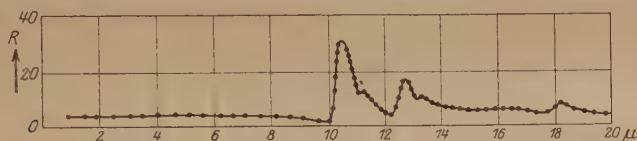


Fig. 13. Kaliumbichromat.

Verlauf zeigt, als bei den eigentlichen Chromaten. Fig. 13 läßt dies deutlich erkennen. Es zeigen sich Maxima bei den Wellenlängen

$$\lambda_1 = 10,44 \mu \quad \text{mit einem Nebenmaximum bei } \lambda'_1 = 11,1 \mu,$$

$$\lambda_2 = 12,14 \mu \quad \text{mit einem Nebenmaximum bei } \lambda'_2 = 13,22 \mu,$$

$$\lambda_3 = 18,12 \mu.$$

Immerhin ist es interessant, daß das erste Maximum so sehr in die Nähe des Maximums der gewöhnlichen Chromate fällt. Da man sich Kaliumbichromat entstanden denken kann durch Vereinigung eines Moleküls des neutralen Salzes Kaliumchromat und einem Molekül CrO_3 , also nach der Formel



so ist es plausibel (bedürfte aber natürlich genaueren Beweises), daß die erste Eigenschwingung des Kaliumbichromats in der Tat nahezu identisch ist mit der der gewöhnlichen Chromate, d. h. auch einer Schwingung der CrO_4 -Gruppe zuzuschreiben ist.

B. Messungen im polarisierten Lichte.

5. Magnesium-Ammoniumchromat. Nur von diesem Stoffe konnten wir einen Schnitt im polarisierten Lichte untersuchen. Die Untersuchung zweier Flächen lieferte das zu erwartende Ergebnis, daß das Maximum bei 11μ in drei Gruppen zerfällt (Fig. 14):

$$\lambda = 11,46 \mu \quad (\text{parallel der a-Achse}),$$

$$\lambda = 11,28 \mu \quad (\quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \text{ b- " }),$$

$$\lambda = 10,36 \mu \quad (\quad \text{ " } \quad \text{ " } \quad \text{ c- " }).$$

Zusammenfassend können wir also auch bei den Chromaten das Vorhandensein einer Schwingung konstatieren, die der CrO_4 -Gruppe zukommt, und die sich in mehrere Partialschwingungen nach den Hauptschwingungsrichtungen des Kristalles zerlegt.

Die im vorhergehenden gefundenen Eigenschwingungen der Selenate bei etwa $11,4\mu$ und der Chromate bei etwa $11,3\mu$ entsprechen offenbar der Eigenschwingung der Sulfate bei etwa 9μ . Es ist nicht überraschend, war vielmehr zu erwarten, daß die Wellenlänge bei den Selenaten und Chromaten größer ist als bei den

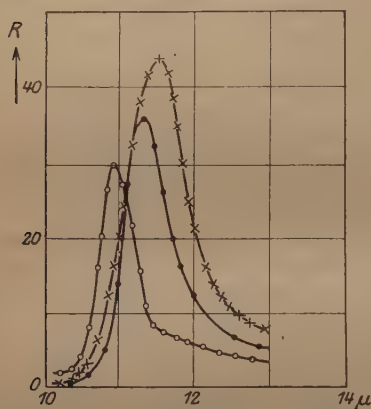


Fig. 14.

Magnesium-Ammoniumchromat.

X X X El. Vekt. || a Achse
 o o o El. Vekt. || c Achse
 . . . El. Vekt. || b Achse

noch weiter nach langen Wellen verschoben erwarten oder aber das Maximum der CrO_4 -Gruppe weniger weit, als es wirklich der Fall ist, da die Massen der drei in Frage kommenden Atome sich wie 32:52:78,9 verhalten. Nehmen wir der näheren Verwandtschaft des Se mit S wegen an, daß die Chromate sich in gewisser Hinsicht abweichend von den Sulfaten und Selenaten verhalten, so liegt es nahe, sich bei der obigen Alternative dahin zu entscheiden, daß die Eigenschwingung der Chromate aus besonderen Gründen weiter nach rechts verschoben ist, als allein nach den Massenverhältnissen zu erwarten gewesen wäre. Um diese Frage genauer zu prüfen, müßte man die Tellurate einerseits, die Molybdate und Wolframate andererseits untersuchen. Es wären dann einfache Gesetzmäßigkeiten wohl in den Partialreihen der Sulfate, Selenate, Tellurate einerseits, der Chromate, Molybdate und Wolframate andererseits zu erwarten. Während des Krieges waren wir aus Mangel an Material und Mitteln nicht in der Lage, dieser Frage näher zu treten; doch hoffen wir, in Kürze darauf zurückkommen zu können.

Breslau, Physikal. Institut der Universität, den 22. Juni 1920.

Sulfaten. Denn *ceteris paribus* ist die Masse des Se-Atoms sowohl als auch die des Cr-Atoms größer als die des S-Atoms. Aus diesem Grunde ist ein zweites Maximum, das der Eigenschwingung der Sulfate bei etwa 16μ entsprechen würde, bei den Chromaten und Sulfaten innerhalb des untersuchten Bereiches von 1μ bis 20μ nicht vorhanden, sondern vermutlich jenseits 20μ verschoben.

Übrigens ist nicht anzunehmen, daß bei den Chromaten im übrigen die Verhältnisse genau so sind, wie bei den Sulfaten und Selenaten. Denn dann sollte man entweder das Maximum der SeO_4 -Gruppe

Ultrarote Eigenfrequenzen der Chlorate, Bromate, Jodate.

Von **Clemens Schaefer** und **Martha Schubert** in Marburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1921.)

Unsere früheren Messungen¹⁾ bei den Karbonaten (CO_3 -Gruppe) und den Nitraten (NO_3 -Gruppe) hatten ergeben, daß der CO_3 -Gruppe folgende Maxima der Reflexionen eigentümlich sind²⁾:

$$\lambda_1 = 6,5 \mu, \quad \lambda_2 = 11,5 \mu, \quad \lambda_3 = 14,5 \mu,$$

und ebenso der NO_3 -Gruppe die folgenden:

$$\lambda_1 = 7,5 \mu, \quad \lambda_2 = 12,5 \mu, \quad \lambda_3 = 15,0 \mu.$$

Diese auffallende Übereinstimmung — die Maxima der NO_3 -Gruppe sind lediglich gegenüber denen der CO_3 -Gruppe etwas nach längeren

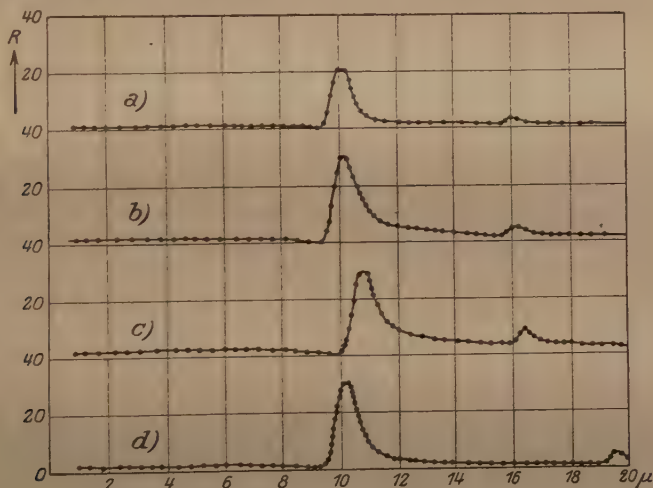


Fig. 1.

a) Natriumchlorat, b) Kaliumchlorat, c) Silberchlorat, d) Baryumchlorat.

Wellenlängen verschoben, entsprechend dem höheren Atomgewicht des N gegenüber dem C — legte es nahe, die entsprechende Untersuchung auch bei den Chloraten (ClO_3 -Gruppe), den Bromaten (BrO_3 -Gruppe) und den Jodaten (JO_3 -Gruppe) auszuführen. Die Messungen sind bereits seit mehr als Jahresfrist beendet; ihre Veröffentlichung

¹⁾ Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916; ebenda **55**, 577, 1918.

²⁾ Die Wellenlängenangaben sind nur ungefähre.

hat sich wegen des Weggangs des einen von uns von Breslau bis jetzt unliebsam verzögert.

Zur Untersuchung gelangten die Substanzen, die in der ersten Kolumne der folgenden Tabelle aufgeführt sind; die zweite Kolumne enthält die Angabe des Kristallsystems, die dritte die Angabe, welcher Schnitt untersucht wurde, die vierte Bemerkungen, die sonst zur Charakteristik von Wert sind, die fünfte endlich die beobachteten Reflexionsmaxima.

Name	Kristall-system	Untersuchter Schnitt	Bemerkungen	Beob. Reflexionsmaxima
NaClO_3 . .	regulär	—	{ Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	{ $\lambda_1 = 10,04 \mu$ $\lambda_2 = 16,04 \mu$
KClO_3 . .	monoklin	—	{ gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	{ $\lambda_1 = 10,12 \mu$ $\lambda_2 = 16,22 \mu$
AgClO_3 . .	tetragonal	—	{ gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	{ $\lambda_1 = 10,76 \mu$ $\lambda_2 = 16,38 \mu$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$.	{ monoklin prismatisch	{ Schnitt H Symmetrie- ebene	{ Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	{ $\lambda_1 = 10,24 \mu$ $\lambda_2 = 19,6 \mu$
NaBrO_3 . .	regulär	—	{ Schnitt aus einem großen Kristall	{ $\lambda_1 = 12,24 \mu$
AgBrO_3 . .	—	—	{ gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	{ $\lambda'_1 = 12,62 \mu$ $\lambda''_1 = 13,10 \mu$
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.	{ rhombisch	{ Schnitt H ac-Ebene	{ Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	{ $\lambda'_1 = 12,32 \mu$ $\lambda'_2 = 13,20 \mu$
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$.	{ monoklin	{ Schnitt H ac-Ebene	{ Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	{ $\lambda'_1 = 12,3 \mu$ $\lambda''_1 = 12,64 \mu$
KJO_3 . . .	—	—	{ gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	{ $\lambda'_1 = 12,48 \mu$ $\lambda''_1 = 13,16 \mu$

Die Verhältnisse erkennt man am einfachsten durch Betrachten der Fig. 1 bis 3, die ohne weitere Erklärung verständlich sind.

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken:

Drei Maxima (wie bei den Karbonaten und Nitraten) sind hier nicht beobachtet. Das braucht aber nicht gegen die Voraussetzung zu sprechen, von der wir oben ausgegangen sind: denn wegen des höheren Atomgewichtes von Cl, Br und J müssen die Wellenlängen sämtlich nach längeren Wellen verschoben sein. In der Tat finden wir ja auch das erste Maximum der Chlorate hier erst bei etwa $10,5 \mu$, das der Bromate bei etwa 12μ und das des einen untersuchten Jodats bei etwa $12,5 \mu$. Bei den Chloraten ist noch ein zweites Maximum

¹⁾ Vgl. hierzu: Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55, 581, 1918.

bei etwa 16μ vorhanden; nimmt man an, daß dieses dem zweiten Maximum der Karbonate bei $11,5\mu$ und dem der Nitrats bei $12,5\mu$ entspricht, so ist auch hier die starke Verschiebung nach rechts im Einklang mit unserer Auffassung. Bei den Bromaten und Jodaten

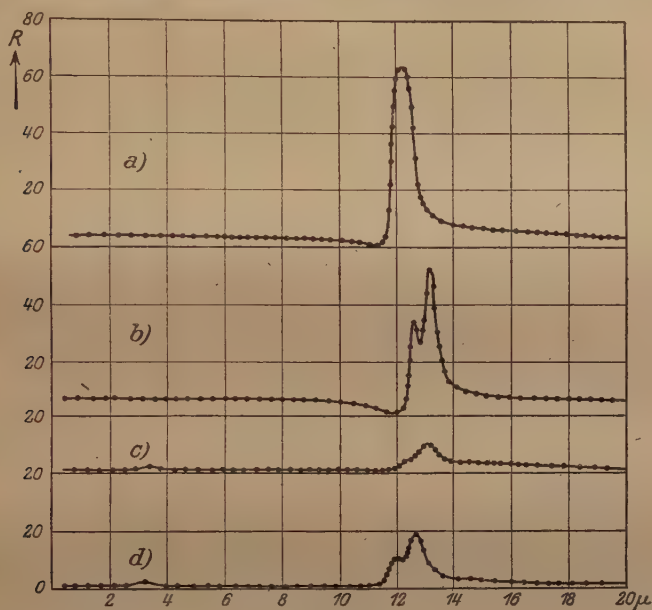


Fig. 2.

a) Natriumbromat, b) Silberbromat, c) Cadmiumbromat, d) Baryumbromat.

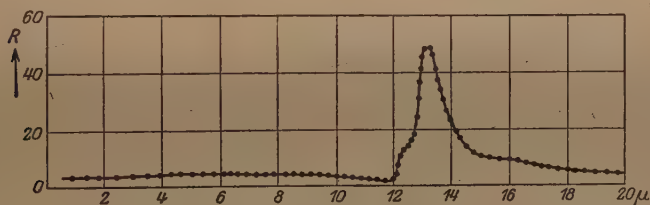


Fig. 3. Kaliumjodat.

wäre dann im selben Sinne anzunehmen, daß das zweite Maximum schon jenseits 20μ liegt, und ebenso würde es dann mit dem dritten Maximum sein müssen, daß dann sowohl bei den Chloraten als auch bei den Bromaten und Jodaten jenseits 20μ herausgerückt wäre.

Natürlich bieten die hier angeführten Tatsachen keinen Beweis, daß es sich wirklich so verhält und eine weitere Untersuchung in dieser Richtung ist notwendig. Daß aber wirklich das erste Maximum

der Chlorate, Bromate und Jodate innerlich mit dem entsprechenden ersten Maximum der Karbonate und Nitate zusammengehört, kann man durch folgende Überlegung noch weiter stützen: Man sollte in diesem Falle erwarten, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen

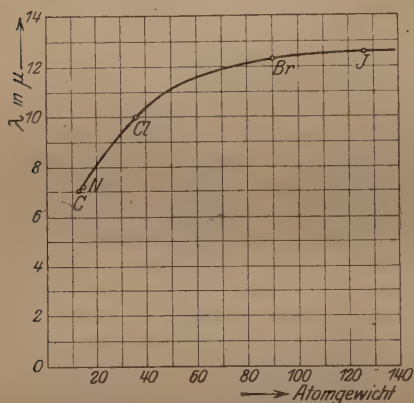


Fig. 4.

der Lage dieser ersten Maxima und den Atomgewichten von C, N, Cl, Br, J vorhanden wäre. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, wie ein Blick auf die Fig. 4 lehrt, in der die Atomgewichte als Abszissen, die Eigenwellenlängen des ersten Maximums als Ordinaten aufgetragen sind. Auch die zweiten Reflexionsmaxima, gegen die Atomgewichte aufgetragen, liegen auf einer glatten Kurve; nur ist diese letztere nicht sehr beweiskräftig, weil eben nur drei Punkte derselben

bestimmt sind. Jedenfalls aber dürfen wir sagen, daß die Tatsachen nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung stehen.

Im einzelnen zeigen die Fig. 1 bis 3 manches Interessante, worauf hier wenigstens hingewiesen sei. Bei jeder Gruppe (z. B. bei den Chloraten) findet im allgemeinen wieder eine Verschiebung der Lage der Maxima mit dem Atomgewicht des Metallions (Na, K, Ag, Ba) statt. Doch findet sich z. B. das erste Maximum des Silberchlorats stärker nach rechts gerückt, als das des Bariumchlorats; etwas Analoges findet bei den Bromaten statt. Doch sei hier nur die Tatsache konstatiert, ohne daß wir auf eine Diskussion der Gründe dafür näher eingehen wollen, die einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll.

Soweit möglich, sind die doppelbrechenden unter den obigen Kristallen auch im polarisierten Lichte untersucht worden. Hier ergab sich stets, daß eine beim regulären Kristall einfache Eigenschwingung sich beim einachsigen Kristall in zwei, beim zweiachsigen Kristall in drei Eigenschwingungen aufspaltet, die den verschiedenen Schwingungsrichtungen im Kristall zugeordnet sind, genau, wie wir es früher gefunden haben. Ein genaueres Eingehen hierauf ist daher unnötig.

Als Resultat ist also die Existenz von bestimmten Eigenfrequenzen festzustellen, die bzw. der ClO_3 -, der BrO_3 - und der JO_3 -Gruppe zuzuschreiben sind.

Marburg und Breslau, im August 1921.

Ultrarotes Reflexionsvermögen von SiO_2 .

Von Clemens Schaefer und Martha Schubert in Marburg.

Mit einer Abbildung.

(Eingegangen am 23. August 1921.)

Herr Kyropoulos¹⁾ hat vor einiger Zeit mehrere Varietäten von Siliciumdioxid (Quarz, Christobalit, Kieselsäuregel mit etwa 90 Proz. H_2O und sogenanntes Quarzglas) nach der Debye-Scherrerschen Methode untersucht und das bekannte Resultat bestätigt gefunden, daß das Kieselsäuregel und Quarzglas amorphe, die übrigen dagegen kristallinische Struktur besitzen.

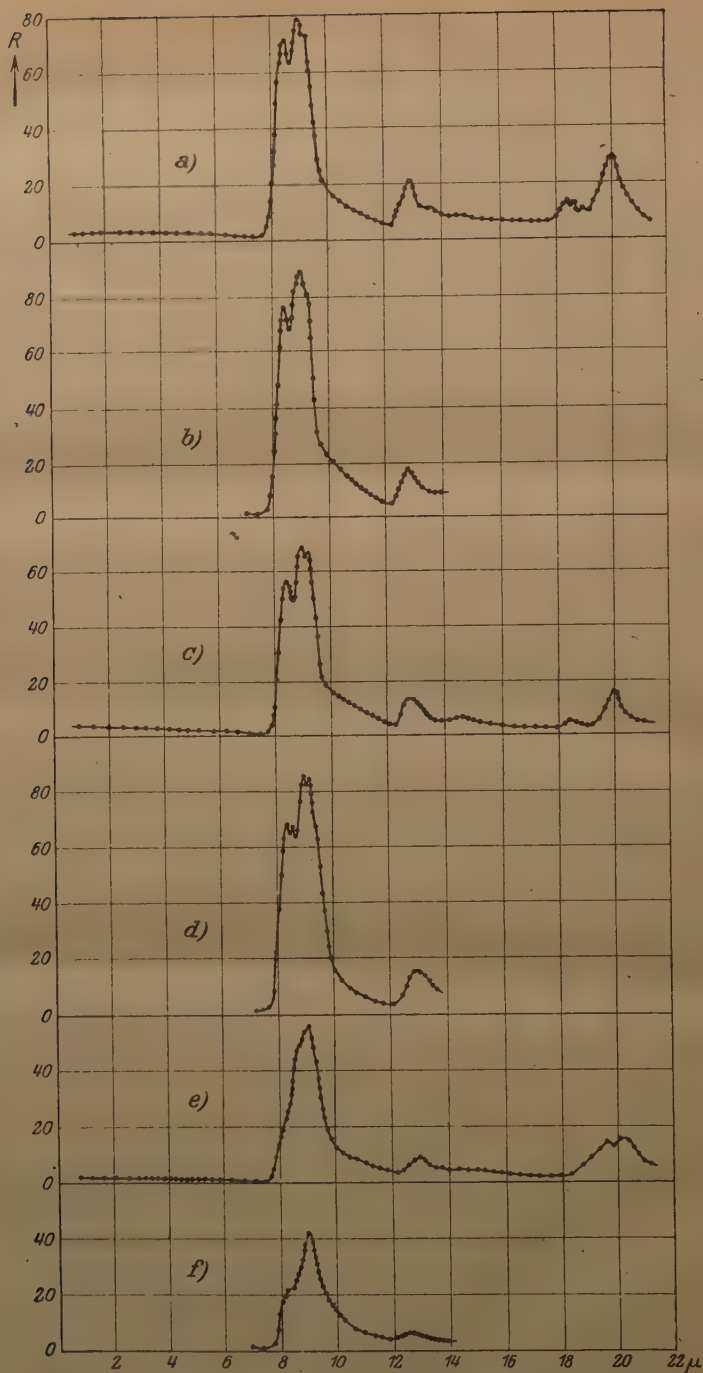
Es ist daher vielleicht nicht ohne Interesse, damit die Ergebnisse von Reflexionsmessungen ähnlicher Varietäten von SiO_2 im kurzwelligen Ultrarot zu vergleichen, die wir schon seit längerer Zeit angestellt hatten; ihre Veröffentlichung hat sich vor allem durch den Fortgang des einen von uns aus Breslau verzögert.

Zur Untersuchung gelangten:

- a) Dichter Quarz, gangartig im Dolomit der Kalkbrüche von Reichenstein in Schlesien gefunden;
- b) Hornstein, auch „weißer Chrysopras“ genannt; Fundort: Gläserndorf bei Frankenstein in Schlesien;
- c) Chrysopras, schönes dunkelgrünes Stück, aus Frankenstein in Schlesien;
- d) Chalcedon, sehr feinfaseriges SiO_2 ; Fundort: Insel Nicobar in Ostindien;
- e) Opal, $\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$, zwei Exemplare, aus dem schlesischen Gebirge, genauer Fundort unbekannt;
- f) Quarzglas (geschmolzenes SiO_2); großes, grau aussehendes Stück.

Die Resultate sind am einfachsten aus der Figur zu ersehen: Dichter Quarz, Hornstein, Chrysopras und Chalcedon zeigen ein qualitativ völlig gleiches Reflexionsvermögen, nicht unterschieden von dem des kristallisierten Quarzes, wie es z. B. aus den Untersuchungen von Rubens oder Reinkober her bekannt ist. Die einzigen Unterschiede, die bei diesen Stoffen sich zeigen, sind solche der Intensität und beruhen auf kleinen Verschiedenheiten der Politur. Immerhin beträgt das Reflexionsvermögen bei allen diesen Stoffen für den ersten Streifen metallischer Reflexion bei ungefähr 9μ etwa 80 bis 90 Proz.

¹⁾ Kyropoulos, ZS. f. anorg. u. allgem. Chemie **99**, 197, 1917.



a) Quarz, b) Hornstein, c) Chrysopras, d) Chalcedon, e) Opal,
f) Amorphes Siliciumdioxid.

Deutlich qualitativ und quantitativ unterschieden davon sind die beiden amorphen Proben Opal und Quarzglas; es sind zwar noch die bekannten Maxima der SiO_2 -Gruppe vorhanden, aber ihre Struktur ist durchaus anders, wie beim kristallisierten Quarz und den mikrokristallinen Varietäten a) bis d) desselben. Auch ist hier bei dem Maximum von 9μ das Reflexionsvermögen auf 40 bis 50 Proz. heruntergegangen. Dies beruht sicher nicht auf Verschiedenheiten der Politur gegenüber den Stücken a) bis d); denn namentlich der Opal war geradezu glänzend poliert. Der Unterschied kann nur darauf beruhen, daß hier das Raumgitter zerstört ist.

Der Unterschied zwischen kristallinem und amorphem SiO_2 tritt also auch bei diesen Reflexionsmessungen deutlich hervor, und darauf beruht ihr Interesse.

Im Zusammenhange damit sei noch ein Umstand hervorgehoben: Bei dem untersuchten Opal ist keine Spur des H_2O -Gehaltes in der Kurve des Reflexionsvermögens zu erkennen, obwohl in der Nähe des H_2O -Maximums bei etwa $3,2\mu$ besonders sorgfältig danach gesucht wurde. Auch bei einem zweiten Exemplar von Opal von anderem Fundort zeigte sich dieselbe Erscheinung. Ob dies damit zusammenhängt, daß hier das Wasser — anders wie bei den Kristallhydraten — nicht im Raumgitter angeordnet ist, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen; der obige Befund, daß das SiO_2 -Maximum bei den amorphen Stoffen viel weniger ausgeprägt ist, als bei den kristallinen, spricht dafür. Dieser Punkt scheint jedenfalls wert, im Auge behalten zu werden.

Diese Untersuchungen wurden ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Breslau.

Marburg, im August 1921.

Über die Berechnung der Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffektes.

Von Friedrich Groß in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. September 1921.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich untersucht, ob Metalle, die erst im äußersten Ultraviolett lichtelektrisch erregbar sind, neben dem normalen auch einen selektiven Photoeffekt aufweisen. Die Messungen ergaben für Schichten aus Au und Cu, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt waren, die Andeutung der Existenz eines selektiven Effektes in dem schwer zugänglichen Gebiet $\lambda < 220 \mu\mu$; und daher gestattete die experimentelle Anordnung (Quarzoptik) es nicht, die Lage der Resonanzmaxima genauer zu bestimmen.

Die Formeln von Lindemann²⁾, Haber³⁾ und Richardson und Compton⁴⁾, nach denen man die Resonanzwellenlängen aller Metalle berechnen kann, stellen den experimentellen Befund nur zum Teil dar, oder zeigen erhebliche Abweichungen. Durch Aufdeckung eines einfachen Zusammenhanges zwischen den verschiedenen Resonanzwellenlängen ein und desselben Metalles, falls solche existieren, gelingt es mir, die Lindemannsche Formel mit den bisherigen Erfahrungen in gute Übereinstimmung zu bringen. Dabei haben jedoch die folgenden Darlegungen noch einen etwas hypothetischen Charakter, solange die experimentellen Ergebnisse nicht durch Wiederholung der Messungen bestätigt sind.

Tabelle 1 zeigt, inwieweit die Formel von Lindemann für die Resonanzwellenlänge λ_{\max}

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m \cdot r^3}} \quad \text{oder} \quad \lambda_{\max} = 65,3 \cdot \sqrt{\frac{a}{n}} \quad (1)$$

(ν Frequenz, m Masse des Elektrons, r Atomradius, n Wertigkeit des Metalles, e Elementarquantum der Elektrizität, a Atomvolumen) die Beobachtungen nach unseren heutigen Kenntnissen wiedergibt.

¹⁾ Vgl. ZS. f. Phys. 6, 376—399, 1921.

²⁾ F. A. Lindemann, Verh. d. D. Phys. Ges. 13, 482—488, 1911.

³⁾ F. Haber, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 1004. Zweiter Beitrag zur Kenntnis der Metalle.

⁴⁾ O. Richardson und K. T. Compton, Phil. Mag. 26, 549, 1913.

Tabelle I.

Metall	Atomvolumen α	λ_{\max} in $\mu\mu$ beobachtet	Beobachter	λ_{\max} in $\mu\mu$		
				berechnet nach Lindemann Formel (1)	berechnet nach Haber Formel (3)	berechnet nach Richardson u. Compton Formel (6)
Cs	70,6	510	Braun ¹⁾	550	534	—
Rb	56,3	250	Richardson u. Compton ²⁾	490	468	—
K	45	480	Pohl u. Pringsheim ³⁾	438	415	404
Na	23,5	435	" "	317	270	367
		318	" "			
Li	13,1	360 u. 227	Richardson u. Compton ²⁾	236	180	—
Ba	36,7	280	Pohl u. Pringsheim ³⁾	280	—	—
		[280] ⁵⁾	" "			
		400	" "			
Sr	34,5	—	" "	271	—	—
Ca	25,9	[350] ⁵⁾	Pohl u. Pringsheim ³⁾	235	—	—
Mg	14	[250] ⁵⁾	" "	173	—	260
Al	10	[247,5] ⁵⁾	" "	122	—	240
		220	Richardson u. Compton ²⁾			
		[217] ⁵⁾	I. Wright ⁴⁾			
Zn	9,2	—	" "	140	—	223
Au	10,2	—	" "	209 u. 148	—	—
Cu	7,1	—	" "	174 u. 123	124	184

1) Braun, Die photoelektrischen Wirkungen der Alkalimetalle im homogenen Licht. Bonn 1906.

2) Richardson und Compton, a. a. O.

3) Pohl und Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Sammlung Vieweg 1914, Heft 1, S. 17—36, und R. Pohl, Über den selektiven Photoeffekt des Bariums. Elster-Geitel-Festschrift, S. 192—195, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915.

4) I. Wright, Phys. Rev. **33**, 43, 1911 und Phys. ZS. **12**, 238, 1911.

5) Diese Werte werden von Pohl und Pringsheim nicht als selektive Maxima angesehen. Sammlung Vieweg 1914, S. 41 u. 74 ff.

Angesichts dieser Zahlen wird man der Lindemannschen Formel nur eine begrenzte Gültigkeit für die Alkalimetalle zuschreiben wollen.

Das Maximum für Cs (510) ist von Pohl und Pringsheim nicht gefunden¹⁾ und deshalb in Zweifel gezogen worden. Beim Li ist die Abweichung erheblich.

Außerhalb der Alkaligruppe scheint die Formel überhaupt ungültig zu sein. Für Ba war ursprünglich von Pohl und Pringsheim²⁾ $\lambda_{\max} = 280$ in Übereinstimmung mit dem aus der Lindemannschen Formel berechneten Wert beobachtet worden. Dieser Wert wurde jedoch später von Pohl³⁾ zurückgenommen, weil die Beobachtung mit natürlichem Licht an einer rauen Bruchfläche eines hochprozentigen Bariumamalgams ausgeführt war. Der Schluß auf ein Maximum ist aber nur eindeutig bei Verwendung des Metalles als eines optisch vollkommenen Spiegels im polarisierten Licht; denn auch im normalen Effekt können, wahrscheinlich infolge optischer Singularitäten, ausgeprägte Maxima auftreten. Für einen durch Destillation im Vakuum hergestellten Ba-Spiegel wurde $\lambda_{\max} = 400 \mu\mu$ beobachtet⁴⁾. Beim Ca wird das Auftreten des Maximums ebenfalls auf optische Singularitäten zurückgeführt und eine ähnliche Erklärungsmöglichkeit für Al und Mg vermutet⁵⁾.

Aber nicht einmal mehr für die Alkalimetalle scheint die Lindemannsche Formel die Verhältnisse richtig darzustellen, nachdem von Richardson und Compton⁶⁾ für Na ein zweites Maximum bei $\lambda = 227 \mu\mu$ und für Cs ein Maximum bei $\lambda = 250 \mu\mu$ gefunden worden ist.

Es ist mir jedoch durch ein einfaches Mittel geglückt, die Gültigkeit der Formel zu erweitern.

Setzt man nämlich, ohne Rücksicht auf die Bedeutung, $n = 1$ und $n = 2$ in der Lindemannschen Formel, so erhält man für Na die Werte $\lambda_{\max} = 317$ und $224 \mu\mu$, wie beobachtet; für Ba $\lambda_{\max} = 280$ ($n = 2$), $\lambda_{\max} = 396$ ($n = 1$), beobachtet 280 und $400 \mu\mu$.

Die Resonanzwellenlänge des Cäsiums $\lambda_{\max} = 550 \mu\mu$ liefert die Formel, wenn man $n = 1$ wählt. Für $n = 5$ ergibt sich $\lambda_{\max} = 246 \mu\mu$, gemessen wurde von Richardson und Compton $250 \mu\mu$. Die von Richardson und Compton mitgeteilte Kurve ist in Fig. 1 wieder-

¹⁾ Pohl und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 182, Ann. 2, 1913.

²⁾ Dieselben, ebenda 13, 474, 1911.

³⁾ R. Pohl, Elster-Geitel-Festschr., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915.

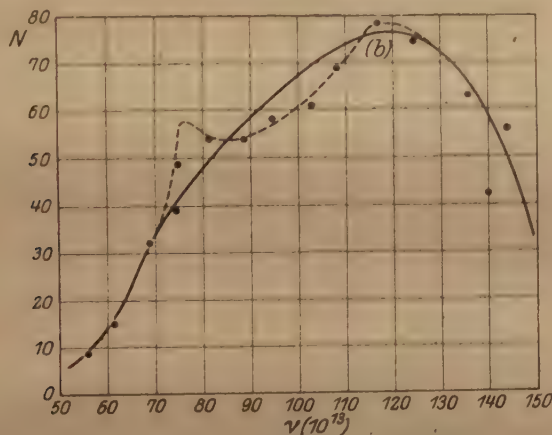
⁴⁾ Derselbe, a. a. O., S. 192—195.

⁵⁾ Sammlung Vieweg, Heft 1, S. 41 u. 74 ff.

⁶⁾ O. Richardson und K. T. Compton, a. a. O.

gegeben. Als Abszissen sind die Frequenzen aufgetragen, als Ordinaten eine Größe N , die proportional ist der Elektronenemission für die Einheit der Zeit und die Einheit der Lichtintensität. (b) bedeutet zweites Maximum.

Man erkennt ohne weiteres, daß die Kurve sich im Gebiet von etwa $\lambda = 430$ bis $273 \mu\mu$ ($\nu = 70 \times 10^{13}$ bis 110×10^{13}) recht ungenau den tatsächlichen Beobachtungen anschließt. Und es scheint



hier durch die unrichtige Interpolation ein drittes Maximum bei etwa $390 \mu\mu$ verdeckt worden zu sein. In der Figur ist die genauere Kurve punktiert eingetragen¹⁾.

Die Lindemannsche Formel stellt auch dieses dritte Maximum dar. Für $n = 2$ ist $\lambda_{\max} = 390 \mu\mu$.

Für die Metalle Ca, Al, Mg ergeben sich die Maxima in befriedigender Übereinstimmung mit der Beobachtung aus der Lindemannschen Formel für $n = 1$ (Tabelle 2).

Es folgt also: Die verschiedenen Resonanzwellenlängen ein und desselben Metalles stehen in einer einfachen Wurzelbeziehung.

¹⁾ Die Kurve in der Figur zeigt übrigens noch eine andere Unstimmigkeit, auf die mich Herr Dr. Jaekel im Phys. Institut der Landwirtschaftl. Hochschule Berlin aufmerksam machte: Für $\nu = 140 \times 10^{13}$ ungefähr fällt der Beobachtungspunkt völlig heraus. Nun wird das Licht durch einen Hilferspektrographen zerlegt (leider fehlen in der Arbeit genauere Angaben des experimentellen Aufbaues) unter Verwendung eines Spiegels (wahrscheinlich Silberspiegels). Es scheint den Verfassern entgangen zu sein, daß Ag in dem fraglichen Gebiet mehrere Emissionslinien hat. Auch fast alle übrigen in der Arbeit mitgeteilten Kurven weisen für diese Frequenz Minima auf, wenn auch nicht so starke wie beim Os.

Tabelle 2. Resonanzwellenlängen.

	Cs		Na		Ba		Ca		Mg		Al	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
$n = 1$	550	510	317	318 (360)	396	400	333	(350)	245	(250)	211	(247,5) 220 (217)
$n = 2$	390	390	224	227	280	(280)	235	—	173	—	—	—
$n = 5$	246	250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Bezeichnet man z. B. die längste Resonanzwellenlänge des Cäsiums mit λ_1 ($550 \mu\mu$), so sind die beiden anderen $\lambda_2 = \lambda_1/\sqrt{2} = 390 \mu\mu$ und $\lambda_5 = \lambda_1/\sqrt{5} = 246 \mu\mu$ ¹⁾.

Cäsium (und Rubidium) bildet nun in der Tat, abgesehen von Salzen, in denen es einwertig ist, Halogenverbindungen, in denen es drei- und gar fünfwertig erscheint²⁾. Beim Na ist die Schwierigkeit schon größer, da man nicht geneigt sein wird, das Na als zweiwertig anzunehmen; denn auch im Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , ist nach der Strukturformel $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$ das Na einwertig. Vollends beim Ba erscheint jede Möglichkeit ausgeschlossen, dem Metall verschiedene Wertigkeiten zu geben.

Man wird daher gezwungen sein, dem n der Lindemannschen Formel eine andere Bedeutung beizulegen. Da jedoch meine theoretischen Vorstellungen hierüber noch nicht abgeschlossen sind und die experimentell Untersuchung fortgeführt wird, unterlasse ich vorläufig eine Mitteilung.

Trotz der noch unsicheren experimentellen Grundlage und trotz der primitiven Vorstellungen, die in der Ableitung der Lindemannschen Formel zur Anwendung kommen, möge es hier gestattet sein, mit Hilfe dieser Formel auch die Resonanzmaxima für Au und Cu

¹⁾ Dividiert man den Wert λ_{\max} des Cäsiums außer durch $\sqrt{2}$ und $\sqrt{5}$ noch durch die Wurzeln anderer ganzer Zahlen, so findet man $550:\sqrt{3} = 318 \mu\mu$ ($\nu = 94 \cdot 10^{13}$) und $550:\sqrt{4} = 275 \mu\mu$ ($\nu = 109 \cdot 10^{13}$). Ein Schluß auf die Existenz dieser weiteren Maxima ist aber aus der Figur nicht möglich. Ferner ist $550:\sqrt{3} = 318 \mu\mu$ (I. Resonanzmaximum des Natriums, vgl. Tabelle 2) und $550:\sqrt{6} = 225 \mu\mu$ (II. Resonanzmaximum des Natriums). Diese und überhaupt die nahe Übereinstimmung der Maxima der verschiedenen Metalle mit den aus $550 \mu\mu$ durch Division mit der Wurzel aus einer ganzen Zahl berechneten Werten ist auffallend. Das radioaktive Rubidium fällt heraus ($\lambda_{\max} = 490 \mu\mu$), ebenso das Kalium ($\lambda_{\max} = 438 \mu\mu$). Aber es ist $490:\sqrt{2} = 341$, $490:\sqrt{4} = 245$ und $490:\sqrt{5} = 219$, und diese Zahlen liegen wieder in der Nähe beobachteter Resonanzwellenlängen, wenn man auch die in den Tabellen eingeklammerten Werte gelten läßt.

²⁾ Vgl. z. B. Richter, Anorgan. Chemie, S. 339 u. 340. Bonn 1906.

zu berechnen. Indem man $n = 1$ oder $n = 2$ setzt, erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Werte, deren Existenz bisher noch nicht bewiesen ist. Es bleibt dahingestellt, ob für die untersuchten Zerstäubungsschichten das eine oder das andere Maximum auftritt oder beide gleichzeitig¹⁾.

Von F. Haber²⁾ sind zwei Formeln aufgestellt zur Berechnung der Resonanzwellenlängen:

$$\frac{n^2 \cdot h^2}{4 \pi^2} = h \cdot \nu_s \cdot \frac{2^{2/3} \cdot V^{2/3} \cdot m \cdot 3}{N^{2/3} \cdot 8} \quad (2)$$

[$n = 2$, zweiquantige Bahnen für die einwertigen Metalle im festen Zustand, h Wirkungsquantum, ν_s Frequenz des selektiven Photoeffekts, V Molekularvolumen, N Anzahl der Moleküle im Mol, m Masse des Elektrons]. Aus (2) folgt die Wellenlänge des selektiven Photoeffekts:

$$\lambda_s = \frac{\pi^2 \cdot m \cdot 4,5 \cdot 2^{2/3} \cdot 10^{17}}{4 \cdot N^{2/3} \cdot h} \cdot V^{2/3} = 33,9 \cdot V^{2/3} \quad (3)$$

Ferner gilt³⁾:

$$\nu_s = \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{m}} \cdot \nu_{\text{rot}} = 42,81 \cdot \sqrt{A} \cdot \nu_{\text{rot}} \quad (4)$$

(M Masse des Metallions oder, wegen der relativ verschwindenden Masse des Elektrons, Masse des Atoms, m Masse des Elektrons, ν_{rot} Frequenz des kurzwelligen Endes des Wärmespektrums).

ν_{rot} ergibt sich nach Debye⁴⁾ aus:

$$N \cdot h \cdot \nu_{\text{rot}} = R \cdot \Theta \quad (5)$$

(R Gaskonstante, Θ Debyes charakteristische Temperatur).

Berechnet man aus (3) für die Alkalimetalle, aus (4) und (5) für die einwertigen Schwermetalle, für die Θ bekannt ist, die Eigenfrequenzen, so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen.

Die Werte für Cs, Rb, K schließen sich den Beobachtungen gut an, für Na liegt die berechnete Eigenwellenlänge $270 \mu\mu$ in der Mitte zwischen den beiden nach Lindemann berechneten Werten 317 und $224 \mu\mu$. Für Li ist die Abweichung besonders stark. Dagegen ist für Au und Cu die Übereinstimmung mit den aus der Lindemannschen Formel für $n = 2$ berechneten Werten auffallend.

Beide Formeln von F. Haber liefern nur ein Maximum.

¹⁾ Metallschichten, die durch Destillation im Vakuum hergestellt werden, sollen demnächst untersucht werden.

²⁾ F. Haber, a. a. O.

³⁾ F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911.

⁴⁾ Debye, Ann. d. Phys. **39**, 817, 1912.

In der von Richardson und Compton angeführten Arbeit endlich wird die Resonanzwellenlänge λ_s mit der Wellenlänge λ_0 in Beziehung gebracht, für welche der Photostrom gerade einsetzt:

$$\lambda_s = \frac{2}{3} \lambda_0. \quad (6)$$

Bemerkenswert ist auch hier wieder die annähernde Übereinstimmung des Wertes λ_s für Cu (Tabelle 1) mit dem nach Lindemann berechneten Resonanzmaximum, wenn $n = 1$ gesetzt wird. Mehr als ein Maximum stellt aber diese Formel auch nicht dar.

Zusammenfassung.

1. Besitzt ein Metall mehrere Resonanzmaxima, so besteht zwischen den Wellenlängen dieser eine einfache Wurzelbeziehung.
2. Die Lindemannsche Formel stellt die bisher bekannten Resonanzmaxima aller Metalle in sehr befriedigender Weise dar.
3. Für Cäsium wird ein drittes Maximum festgestellt.

Berlin, Physik. Institut d. Landw. Hochschule, Dezember 1920.

Über die Natur des Zerreißvorganges.

Von M. Polanyi in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 26. September 1921.)

1. Widerspruch zur elektrischen Kristalltheorie. Die Arbeit, die man aufzuwenden hat, um einen festen Körper durchzureißen, kann keinesfalls kleiner sein als die Oberflächenenergie der beiden entstehenden Reißflächen. Handelt es sich um einen Stab vom Querschnitt q , den man quer durchreißt, so gilt also für die Zerreißarbeit (A)

$$A \geq 2 \sigma q, \quad (1)$$

wenn σ die Oberflächenspannung der Reißfläche bezeichnet. Das Gleichheitszeichen gilt im Grenzfall, daß das Zerreißen reversibel erfolgt.

Besonders einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit einem Kristall zu tun hat, den man vertikal zu einer Spaltfläche bis zum Reißen beansprucht. Dann erweist sich die Reißfläche als glatte Kristallfläche, die vertikal zur Spannungsrichtung steht. So fanden Voigt und Sella¹⁾, daß ein Kochsalzstab, dessen Achse parallel zu einer Hauptachse steht, entlang einer (100) Ebene durchreißt, die quer zu dieser Achse gerichtet ist.

Betrachten wir einen solchen Stab von der Länge L_0 vom Querschnitt q und nennen wir ΔL_0 die Verlängerung, die nötig ist, um den Stab zu zerreißen. Dann sieht man ohne weiteres, daß

$$A < Z q \Delta L_0 \quad (2)$$

sein muß (Z = Zerreißfestigkeit), denn einerseits ist die wirkende Kraft der Definition von Z gemäß stets kleiner oder höchstens gleich Zq , andererseits ist der Weg entlang, den die Kraft wirkt, sicher nicht länger als ΔL_0 , da der Kristallstab, der in unverlängertem Zustande spannungsfrei ist, bei der Verlängerung um ΔL_0 zerreißt und hierdurch wieder spannungsfrei wird. Es gilt also auch durch Kombination von (1) und (2)

$$Z \Delta L_0 \geq 2 \sigma. \quad (3)$$

Diese Beziehung führt zu einer unteren Grenze für die molekulare Wirkungssphäre: sie gibt an, daß ΔL_0 eine bestimmte Grenze nicht unterschreiten kann, wenn auch die Stablänge (L_0) noch so klein gemacht wird — solange nur dabei die Werte für Z und σ normal geblieben sind.

¹⁾ Wied. Ann. 48, 636, 1893.

Merkwürdig ist, daß dieser Grenzwert für ΔL_0 (wir wollen ihn mit λ bezeichnen) viel größer ist, als man erwarten sollte. Für die Oberflächenspannung des festen Kochsalzwürfels kann man annehmen, daß sie jedenfalls größer ist, als die der Schmelze. Die Messungen von F. M. Jaeger¹⁾ ergeben für diese den Wert 104,9 bei 810° und 101,3 bei 860° C, woraus sich durch lineare Extrapolation auf 0° C ein Wert von rund 150 dyn/cm ergibt. Also ist für festes Kochsalz jedenfalls $\sigma > 150$ dyn/cm. Aus den Messungen von Voigt und Sella²⁾ können wir die Reißfestigkeit des Kochsalzes nach einer Hauptachsenrichtung zu rund $7 \cdot 10^7$ dyn/cm² einsetzen. Es ergibt sich so aus (3)

$$\lambda_{\text{NaCl}_{(100)}} \gg 500 \text{ \AA.-E.} \quad (4)$$

Der molekulare Wirkungsabstand des Kochsalzes müßte also größer als 500 Å.-E. sein. Und zwar wesentlich größer, da die verwendete Ungleichung (3) ihrer Ableitung gemäß eine sehr ausgesprochene ist. In Bewertung dieses Umstandes hätte man den wahrscheinlichen Grenzwert des Wirkungsabstandes zwischen 1000 bis 5000 Å.-E. anzusetzen.

Das ist nun natürlich vom Standpunkt der elektrischen Kristalltheorie von Born und Landé³⁾ viel zu groß. Nach dieser wirkt eine Kochsalzfläche (100) nur etwa über die Dicke einer Netzebenenschicht hinaus⁴⁾, also auf etwa 3 Å.-E.

Wir wollen den Gegensatz, in den die Beziehung (3) hierdurch zur Ionentheorie der Kristalle tritt, nachfolgend kurz präzisieren.

Nach der Ionentheorie gilt:

a) Zur Zerlegung von zwei natürlich zusammengewachsenen (100) Ebenen eines NaCl-Würfels hat man (pro Flächeneinheit) merklich dieselbe Arbeit aufzuwenden, als bei Zerteilung eines massiven Würfels entlang einer (100) Ebene aufgewendet werden muß. Also merklich normale Oberflächenspannung (σ) an Einzelnetzebenen.

b) Denkt man sich das Netzebenenpaar durch äußere Kraftwirkung auseinandergerissen, so wirken während des Zerreißen die beiden Netzebenen merklich so aufeinander, wie die auseinandergerissenen Stücke eines massiven Kochsalzwürfels. Also normale elastische Eigenschaften (insbesondere auch normales Z) des Netzebenenpaares.

¹⁾ ZS. f. anorg. Chem. **101**, 1, 1917.

²⁾ W. Voigt und Sella, l. c.

³⁾ M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

⁴⁾ E. Madelung, Phys. ZS. **20**, 224, 1918; M. Born und O. Stern, Berl. Sitzungsber. 1919, S. 901.

c) Hat man durch äere Kraftwirkung den Abstand zweier Netzebenen (100) auf etwa das Doppelte des normalen Netzebenenabstandes gebracht, also eine „Verlängerung“ (ΔL_0) von etwa 3 Å.-E. herbeigeführt, so ist jede merkliche Wirkung der Netzebenen geschwunden, sie müssen als voneinander abgerissen gelten. Also muß hier $\Delta L_0 < 3 \text{ Å.-E.}$ bleiben.

Dagegen führt a) und b) durch die Beziehung (3) zu

$$\Delta L_0 \sim 1000 \text{ bis } 5000 \text{ Å.-E.}^1) \quad (5)$$

2. Das Zerreißen als Quantensprung. Sucht man den Weg, um aus diesem Widerspruch herauszukommen, so wird man zunächst an die Unsicherheit der Reißfestigkeit von Kristallen denken. Überlegt man aber, daß zur Behebung des Widerspruchs die Reißfestigkeit von NaCl 100- bis 1000 mal größer sein müßte als der Wert, zu dem sie gefunden worden ist, so wird man zugeben, daß einer solchen Annahme jede Grundlage fehlt, da doch die Reißfestigkeitsbestimmungen (an gleichem Material) immerhin auf etwa 5 Proz. reproduzierbar sind.

Andererseits ist es aber sicher unmöglich, die elektrostatische Kristalltheorie derart abzuändern, daß die Wirkungssphäre der Netzebenen auf das 100- bis 1000fache vergrößert wird — ebensowenig wird man sich entschließen können, von den Grundanschauungen dieser Theorie abzurücken.

Es kann also nur versucht werden, den Prozeß des Zerreißens als außerhalb des Geltungsbereiches der Beziehung (2), also der Gesetze der Mechanik überhaupt liegend zu betrachten. Diese Vorstellung ergibt sich ungezwungen, wenn man das Zerreißen als einen Quantensprung (Atomsprung) deutet, womit sich die Forderungen der klassischen Physik auf die Bilanzgleichungen zwischen Anfangs- und Endzustand, also auf die energetische Beziehung (1) einschränken²⁾.

Wir werden hier auf gewisse Folgen dieser Vorstellung eingehen, die wir zuvor nochmals präzisieren wollen. Wir betrachten also den Kochsalzkristall (der auch weiter als Beispiel dienen soll) als Iongitter ganz im Sinne von Born und Landé. Bei Dehnung eines Kochsalzstabes soll nun zunächst alles gemäß der Mechanik verlaufen, bis bei einem bestimmten Dehnungs- (bzw. Spannungs-) Grade plötzlich ein Quantensprung einsetzt, der die Trennung in Bruchstücke be-

¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Born beabsichtigt er in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Brody diesen Widerspruch durch direkte Berechnung der Reißfestigkeit aus der elektrischen Gittertheorie zu untersuchen.

²⁾ Dies wird hier im gleichen Sinne angenommen, wie bei der Untersuchung des Verf. über den Ursprung der chemischen Energie. Vgl. etwa ZS. f. Phys. **8**, 81, 1920.

wirkt. — Während des Sprunges sollen die Enden des Stabes festgehalten werden.

Wegen der Gültigkeit der Beziehung (2) als Bilanzgleichung kann der Quantensprung nur eintreten, wenn die im Kristall bis zum Eintritt des Sprunges angehäuften Dehnungsenergie ausreicht, um den Energiebedarf für die Ausbildung der Reißflächen zu decken. Das ergibt als Bedingungsungleichung für das Eintreten des Quantensprunges

$$D > 2\sigma, \quad (6)$$

worin D die Dehnungsarbeit pro Querschnittseinheit des Stabes ist, die bis zum Augenblick des Zerreißens geleistet werden muß.

Hierin berechnet sich D nach der Mechanik als das Integral

$$D = \int_{L_0}^{L_s} E \frac{L - L_0}{L_0} dL, \quad (7)$$

worin E Elastizitätsmodul und L_s Dehnungsgrenze bedeuten.

Nachdem $\frac{L_s - L_0}{L_0}$ erfahrungsgemäß gering (für Kochsalz etwa $1/10000$) ist, läßt sich E (nach der elektrischen Gittertheorie) bei der Dehnung konstant setzen und die Beziehung verwenden

$$E \frac{L_s - L_0}{L_0} = Z. \quad (8)$$

Dann wird

$$D = \frac{1}{2} \frac{Z^2}{E} L_0 \quad (9)$$

und

$$\frac{1}{2} \frac{Z^2}{E} L_0 > 2\sigma. \quad (10)$$

Die Beziehung (10) ist eine Konsequenz der quantenhaften Vorstellung des Zerreißvorgangs. Sie gibt eine untere Grenze für Z , die merkwürdigerweise umgekehrt proportional zu $\sqrt{L_0}$ ist.

Es folgt, daß der gewöhnlich gefundene Wert der Reißfestigkeit bei Unterschreitung einer bestimmten Länge jedenfalls ungültig werden muß. Den Wert von L_0 , bei dem dieser Effekt nach (10) jedenfalls eintreten muß, bezeichnen wir mit L_k und nennen ihn die kritische Reißlänge.

Unter Einsetzung der oben verwendeten Z - und σ -Werte von NaCl, sowie von $E = 5 \cdot 10^{11}$ dyn/cm²¹⁾ ergibt sich für L_k aus (10)

$$L_k > 0,6 \text{ cm.}$$

¹⁾ S. Landolt und Börnsteins Tab.

Das Ungleichheitszeichen gilt dem Umstande, daß die Oberflächenspannung des Flüssigen für das Feste eingesetzt worden ist.

Es würde sich hier also um eine Eigenschaftsvernderung der Materie handeln, die bei makroskopischen Dimensionen eintritt, also bei Größen, die von dem Bereich der molekularen Wirkungssphäre weit entfernt liegen. Das entspricht dem quantentheoretischen Charakter der Annahmen, die zu diesem Effekt führen.

Die in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen der Herren Dr. H. Schönborn und Dr. I. Peters, über die demnächst berichtet wird, hat die oben abgeleitete Zunahme der Reißfestigkeit von Kochsalzkristallen bei Unterschreitung einer Prismenlnge von etwa 0,1 cm, sowie auch eine entsprechende Zunahme der Biegefestigkeit erwiesen.

Auch andere Folgen der obigen Anschauungsweise sind dabei bestätigt worden, so daß zumindest deren heuristischer Wert genügend erwiesen erscheint, um eine Mitteilung zu rechtfertigen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß es bei der gewöhnlichen Vorstellung des Reißvorgangs große Schwierigkeiten macht, den Umstand zu verstehen, daß die festen Stoffe sich durch Erwärmung auf das Vielfache des Betrages ausdehnen lassen, um den man sie durch mechanische Kräfte dehnen kann. Trotz der starken Wärmeausdehnung ändert sich die Reißfestigkeit nur wenig mit der Temperatur. Jene von Metalldrähten ist bei Temperatur¹⁾ des flüssigen Wasserstoffs nur um etwa 50 bis 80 Proz. höher als bei gewöhnlicher Temperatur, und ähnliches gilt auch für Steinsalz²⁾.

All dies ist kaum zu verstehen, wenn man sich vorstellt, daß die Gitterkräfte besiegt werden müssen, damit das Zerreißen eintrete. Es macht dagegen keine Schwierigkeiten, wenn man sich diesen Vorgang als Quantensprung vorstellt.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

¹⁾ Vgl. F. A. und C. L. Lindemann, Nernst-Festschrift, S. 264, 1912.

²⁾ Nach noch unveröffentlichten Messungen in flüssiger Luft von H. Schönborn.

Die Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe.

Von Paul Knipping in Berlin-Dahlem.

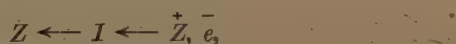
Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Oktober 1921.)

1. Ionisieren heißt, in Ionen zerlegen. Ionisierungsspannung ist die Arbeit, die dabei zum Auseinanderreißen nötig ist. Sie wird thermisch in Kilokalorien, elektrisch in Voltgeschwindigkeit stoßender Elektronen gemessen, wobei beide Maße durch die Beziehung:

$$1 \text{ Volt} \times 96500 \text{ Coulomb} = 96500 \text{ Joule} = 96500 \times 0,0002388 \\ = \text{rund } 23 \text{ kcal}$$

zusammenhängen. In unserer Untersuchung sind die Energien direkt in Volt gemessen, weil nach dem Elektronenstoßverfahren gearbeitet wurde.

1a. Bei der Ionisierung einatomiger Gase, also Edelgase und Metaldämpfe, wird das negative Ion durch das abgeschlagene Elektron repräsentiert. Das Schema hierfür sei:



wobei Z ein beliebiges Atom, I die Ionisierungsarbeit, e das Elektron ist. Eine andere Möglichkeit gibt es nicht.

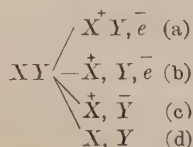
Wenn dieses Elektron nach gewisser Zeit wieder in seine alte Lage (Ruhebahn) zurückkehrt, so wird das dabei neutral werdende Atom zu einer Serienemission veranlaßt, deren ultraviolette Grenze durch das Einsteinsche Gesetz

$$e \cdot V = h \cdot \nu$$

gegeben ist. (e = Elementarladung, V = [Ionierungs-] Spannung, h = Wirkungsquantum, $\nu = c/\lambda$ = ultraviolette Grenzfrequenz.) Durch Messen von ν und V kontrollieren sich in diesem Falle Theorie und Versuch gegenseitig.

1b. Bei der Ionisierung mehratomiger Gase hat diese schöne Einfachheit ein Ende. Wir müssen von vornherein mit verschiedenen

artigen Möglichkeiten rechnen, die wir durch das folgende Schema für den Fall eines zweiatomigen Gases versinnbildlichen:



Hier stellen X und Y zwei gleiche oder auch verschiedene Atome vor. Der Zerfall kann demnach so vor sich gehen, daß

- (a) ein positives Molekülion und ein Elektron,
- (b) ein positives X -Atomion, ein neutrales Y -Atom und ein Elektron,
- (c) ein positives X -Atomion und ein negatives Y -Atomion,
- (d) je ein neutrales X - und Y -Atom

entstehen ¹⁾. Bei dem Elektronenstoßverfahren bekommen wir zwar sämtliche positiven Ionen auf den Auffänger, aber, da bei den bis heute bekannten, hier verwendeten Methoden die Natur der Ionen nicht erkannt werden kann, ist eine Entscheidung darüber, welche Fälle bei der Anregung durch langsame Elektronen vorkommen, nicht möglich. Daß der Fall (a) vorkommt, lehren die Befunde bei Kanalstrahlenuntersuchungen vieler Autoren. Der Fall (d) wird einmal durch die Erfahrung ausgeschlossen, zweitens verbietet ihn die Theorie nach dem Impulssatz.

Da, im Gegensatz zu den Serien in 1a, hier bei den mehratomigen Gasen Bandenstrahlung auftritt, deren Deutung selbst wieder im argen liegt, so wird eine Nachprüfung der Theorie durch Versuche weiter erschwert oder gar unmöglich gemacht.

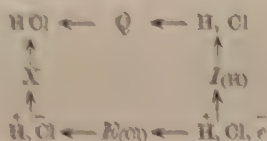
Der Hinweis ist vielleicht nicht unnötig, daß die drei Ionisierungsarbeiten beim Übergang vom neutralen Molekül nach (a), (b) oder (c) verschieden sind, daß wir also drei unterschiedliche Ionisierungsspannungen finden müssen, wenn die drei Zerlegungsarten gleichzeitig vorkämen. Diesbezügliche Messungen hätten aber nur dann Zweck, wenn man den betreffenden Zerlegungen die richtigen bezüglichen Ionisierungsspannungen zuordnen könnte, was ja, wie oben gesagt, bisher nicht möglich gewesen ist.

2. Nun hat aber Born ²⁾ auf Grund seiner Gittertheorie, also von ganz andersartigen Gesichtspunkten ausgehend, nicht nur eine Ionisierungsarbeit, sondern auch die Elektronenaffinität für die Halogen-

¹⁾ Über eine mögliche andersartige Zerlegung siehe K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 709, 1919.

²⁾ Ebenda **21**, 679, 1919.

wasserstoffe berechnet. Dann hat, auf Born fußend, Fajans¹⁾ den Gegenstand behandelt, durch Einführung der Hydratationswärmen die Genauigkeit der Bornschen Zahlenangaben verbessert und so neue Wege zu ihrer Berechnung gewiesen. Weiter hat Haber²⁾ in seinen „Betrachtungen zur Theorie der Wärmetönung“ Beiträge zu diesem Gebiet geliefert. Ihm folgend, zerlegen wir den Fall (c) des vorigen Abschnittes nach dem von ihm angegebenen Schema, wobei wir sogleich Salzsäuregas ins Auge fassen:



Wir sehen, vom gasförmigen molekularen HCl (links oben) ausgehend, durch Anwendung der Wärmetönung Q den Zerfall in ein Wasserstoffatom und ein Chloratom. Weiter erhalten wir durch Ionisierung I_{H} des H-Atoms ein Wasserstoffion und ein Elektron. Wenn wir dieses frei gewordene Elektron dazu benutzen, um die Elektronenaffinität E_{Cl} des Chloratoms zu befriedigen, so resultiert schließlich ein positives Wasserstoffion und ein negatives Chlorion. Dieser Zustand soll die vollendete Ionisation des HCl vorstellen. Man erreicht ihn durch Anwenden der Summe der Arbeiten

$$Q + I - E,$$

oder auch in umgekehrter Richtung und in einem Zuge durch die Arbeitsleistung X , die also numerisch gleich $Q + I - E$ ist und die eigentliche Ionisierungsarbeit dieses Halogenwasserstoffs darstellt.

3. Diese Größe X ist aus der Theorie von Born und Fajans zahlenmäßig ausgerechnet. Wenn man auf der anderen Seite beim Versuch Werte findet, welche in die berechnete Größe fallen, so wäre die Annahme berechtigt, daß der Zerfall nach dem oben genannten Fall (c) vor sich geht, also in ein positives H-Ion und ein negatives Cl-Ion entstehen.

Die Messungen wurden nach der genugsam beschriebenen Methode des Elektronenstoßes ausgeführt. Einzelheiten sind aus den zusammenfassenden Berichten von J. Franck³⁾ zu entnehmen.

4. Die benutzten Gase waren, den Ausgangsmaterialien entsprechend, von hohem Reinheitsgrade. HCl wurde entwickelt durch

¹⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **21**, 714, 1919.

²⁾ Ebenda **21**, 750, 1919.

³⁾ Phys. ZS. **20**, 182, 1919; **22**, 388, 1921.

Zusammentretenlassen von konzentriertem H_2SO_4 und NaCl . Durch hohes Vakuum und gleichzeitiges Erwärmen war vor der Gasentwicklung die Säure gasfrei gemacht und das NaCl von Gasen, Wasser und Feuchtigkeit befreit. Nach der Trocknung mit konzentriertem H_2SO_4 und P_2O_5 wurde das Gas in einem litergroßen Reservoir unter etwa 0,1 Atm. Druck aufgehoben und nach Bedarf durch eine Ventilleitung aus zwei dicht hintereinander liegenden Hähnen bestehend, zum Untersuchungsraum zugelassen. Durch ein weit entferntes, nur für kurze Zeiten angeschlossenes MacLeod konnten die Drucke, einige Zentimeter bis Hundertstel Millimeter Gesamtdruck (Gas und Helium, s. später) eingestellt werden. Zwischen Untersuchungsraum und MacLeod lag außerdem ein 2 m langes Rohr mit je einem Hahn am Anfang und Ende, so daß Quecksilberdampf in merklichen Mengen bei den Messungen kaum zugegen gewesen sein dürfte.

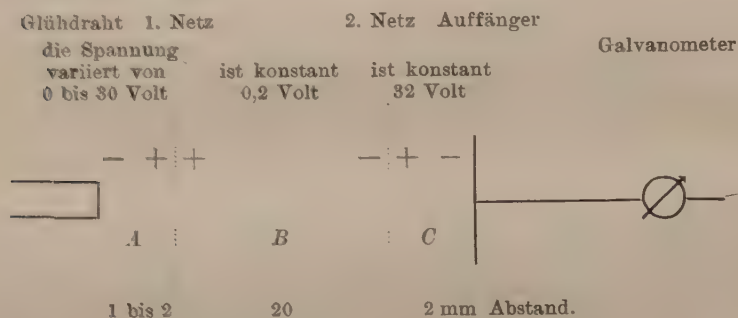
HBr wurde zunächst durch Zusammentretenlassen von NaBr und konzentriertem H_2SO_4 , später durch Zusammenschmelzen von glasiger Metaphosphorsäure und NaBr entwickelt. Diese beiden Substanzen wurden in einem hohen Zylinder, der wegen der Hygroskopizität der Salze mit trockener CO_2 gefüllt war, gepulvert und zusammengezogen und kamen so fast vollkommen trocken in das Gasentbindungsrohr. Die Trocknung des Gases erfolgte durch ein sehr langes P_2O_5 -Rohr. HJ wurde durch Zusammenschmelzen von glasiger Phosphorsäure und NaJ entwickelt und wie HBr getrocknet. Bei den beiden letzten Gasen erfolgte das Zuschleusen in den Untersuchungsraum ohne Druckablesung am MacLeod nur auf Grund der Kenntnis des Volumens der Schleuse und des Druckes im Vorratsgefäß, der mit einem geeichten Spiral-Quarzglasmanometer nach Preuner¹⁾ bestimmt wurde. Für jedes Gas wurden völlig neue Entwicklungs-, Trocken- und Vorratsgefäße genommen. Schon bei Vorversuchen hatte sich nämlich ergeben, daß die Glaswandungen merkliche Mengen des Gases mit großer Zähigkeit festhielten, diese nur mit der Zeit abgaben und dadurch das später untersuchte Gas verunreinigten. Übrigens wurde die ganze Glasapparatur vor ihrer Benutzung jedesmal auf das sorgfältigste mit der kombinierten Stufenstrahlpumpe nach Volmer unter gleichzeitigem Erhitzen eines jeden Teiles mit Gasbrennern ausgepumpt.

5. Der Untersuchungsapparat selbst, ähnlich wie der in der Arbeit über die „Ionisierungsspannungen des Heliums“²⁾ dargestellte, wurde vor jedem Einzelversuch in einem elektrischen Ofen auf 250 bis

1) ZS. f. phys. Chem. 81, 129, 1913, bezogen von W. C. Heraeus, Hanau.

2) J. Franck u. P. Knipping, Phys. ZS. 20, 481, 1915.

300° C bei gleichzeitigem Glühen des Glühdrahtes so lange erhitzt, bis die Gasabgabe aus dem Draht und von den Oberflächen sehr klein geworden war. Die benutzten Schaltungen sind in der bereits genannten zusammenfassenden Bearbeitung von Franck übersichtlich zusammengestellt. Meist wurde bei dieser Untersuchung mit der gewöhnlichen Ionisierungsschaltung gearbeitet, die durch das folgende Schema wiedergegeben wird:



Im Raume *A* werden die Elektronen beschleunigt, in *B* finden sie Gelegenheit zu Zusammenstößen, nach erfolgter Ionisation werden die positiven Ionen aus *B* durch *C* auf den Auffänger gezogen und veranlassen das Galvanometer zu Ausschlägen.

Über die Glühbatterie, sowie die Batterien für *B* und *C* ist nichts anderes zu sagen, als daß sie ausgesuchte und gut behandelte Exemplare waren, um Konstanz zu verbürgen, und daß sie wohl isoliert aufgestellt waren, um Galvanometerausschläge durch Nebenschlüsse zu vermeiden.

6. Dagegen zeigte die Einrichtung zur variablen Beschleunigung Besonderheiten. Gewöhnlich bedient man sich hier eines hochohmigen Ruhstratwiderstandes, dessen Schieber von Hand eingestellt wird, wobei man die erreichte Spannung an einem guten Voltmeter abliest und notiert. Dann wird der Ausschlag des Galvanometers abgelesen und notiert und nachträglich aus den zugehörigen Daten die Ionisierungskurve gezeichnet. Im Gegensatz hierzu gelangte bei unseren Untersuchungen eine schon längst projektiert gewesene Apparatur zur Anwendung, welche die Spannungsänderungen automatisch vornimmt und gleichzeitig die Kurve auf Bromsilberpapier photographiert. Erscheinungsort und Raumangel verbieten ein näheres Eingehen auf die benutzte Vorrichtung, die indessen a. a. O. in Bälde ausführlich dargestellt wird, während hier nur ein paar wesentliche Gesichtspunkte

gestreift werden können und der Gang bei einer Kurvenaufnahme erläutert wird.

Die oben angegebene Art, Kurven aufzunehmen, ist nicht nur zeitraubend (je nach Genauigkeit, Schwingungsdauer des Galvanometers, Anzahl der Punkte: eine halbe Stunde und mehr), sondern auch für die Augen höchst ermüdend (besonders wenn kleine Ausschlagänderungen abzulesen sind), und setzt obendrein zwei gleich gut geübte Beobachter (je einen für das Voltmeter und Galvanometer) voraus, wenn die Arbeit für den einzelnen nicht verdoppelt werden soll. Dazu kommt dann das punktweise Zeichnen der Kurve und nicht zuletzt die dabei unvermeidliche Unsicherheit. Diese Unannehmlichkeiten ließen sich noch in Kauf nehmen, aber während der langen Aufnahmedauer haben sich die vielleicht zu Beginn günstigen Verhältnisse im Untersuchungsapparat verschlechtert, sei es, daß der Glühdraht fremde Gase abgibt, sei es, daß Gase aus den Oberflächen austreten oder absorbiert werden, oder daß das zu untersuchende Gas unter dem Einfluß der hohen Temperatur in der Nähe des Glühdrahtes Veränderungen erleidet. Eine besondere Schwierigkeit liegt in der Bildung von Kontaktpotentialen, welche die Deutung der Kurven unsicher machen. Der Heizstrom sinkt ab, oder die Spannungen an den Netzen bleiben nicht konstant. In allen diesen Fällen führt eine etwa angestrebte Präzisionsmessung, bei der die beobachteten Punkte möglichst zahlreich sein und dicht hintereinander liegen sollen, die also besonders viel Zeit verlangt, nur zum Ziel, wenn mit äußerster Vorsicht gearbeitet wird. Wenn es aber gelänge, eine Kurve im 10. oder 100. Teil der sonst nötigen Zeit aufzunehmen, so würden alle oben genannten Fehlereinflüsse sich auf mindestens den 10. bzw. 100. Teil reduzieren.

Diese Absicht wurde durch den „Registrierapparat“ erreicht. Die Dauer der Aufnahme ist durchschnittlich 2 Min. gegenüber mindestens 30 Min. beim Handbetrieb, läßt sich aber leicht nach Bedarf in weiten Grenzen verstellen. Zurzeit ist sie nach unten begrenzt durch die Schwingungsdauer des verwendeten Galvanometers. Es besteht die Absicht, die Vorrichtung weiter auszubauen, so daß die Registrierzeit nur noch nach Sekunden zählt, so daß dann auch leicht zersetzliche Gase, eventuell nach der Strömungsmethode, zur Untersuchung gelangen können.

6a) Der Vorgang beim Aufnehmen einer Kurve ist etwa der: Nachdem der Untersuchungsapparat mit dem betreffenden Gase unter dem richtigen Drucke gefüllt ist, werden die beschleunigenden und verzögernden Felder (die mit wenigen Handgriffen beliebig geschaltet

werden können) und der Glühstrom in Betrieb gesetzt, der elektrisch angetriebene Registrierapparat und die Lampe für die Lichtmarke des Galvanometers eingeschaltet. Der Registrierapparat bleibt (vermöge einer Arretierung) zunächst auf seinem „Nullpunkt“ stehen. Der vom Galvanometer reflektierte Lichtstrahl fällt zur Hälfte auf den Spalt, hinter dem das Bromsilberpapier vorbeiziehen soll, zur Hälfte auf eine Skala, auf der man die Wanderung des Lichtzeigers beim Arbeiten der Vorrichtung mit dem Auge verfolgen kann, und steht zunächst ebenfalls auf dem Nullpunkt der Skala. Wenn man nun durch einen kurzen Tastendruck das Laufwerk einschaltet, macht die Trommel mit dem photographischen Papier eine volle Umdrehung und kommt dann selbst wieder zum Stillstand. Die Laufzeit beträgt, wie gesagt, zwei Minuten. Während dieser Zeit läuft eine mit der Trommel verbundene Kontakteinrichtung einmal um und läßt die Beschleunigungsspannung von einem vorher eingestellten Minimalwert langsam und gleichmäßig auf den Maximalwert steigen. Dabei steigt die Geschwindigkeit der vom Glühdraht kommenden Elektronen, bis bei einer bestimmten Geschwindigkeit Ionisierung eintritt. Die Lichtmarke des Galvanometers, welche bis dahin auf ihrem Nullpunkt stehen geblieben war und auf dem photographischen Papier eine zur Abszissenachse parallele Gerade gezeichnet hatte, beginnt ihren Ausschlag, und dementsprechend steigt auch auf dem Papier von da an die Kurve, deren Werden man auf der Skala überwacht.

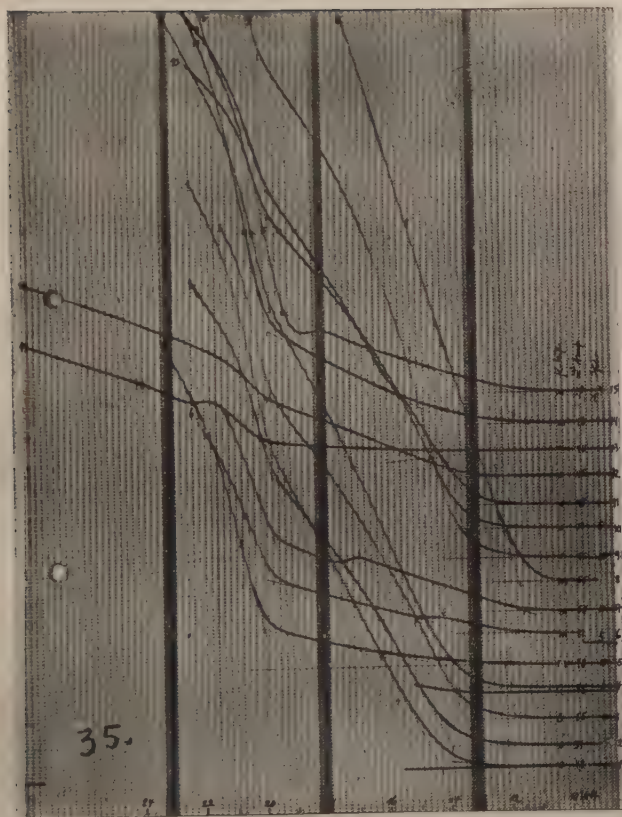
Gleichzeitig druckt eine Hilfsvorrichtung Marken¹⁾ auf das Papier, welche nachher die Knickpunkte auf Bruchteile eines Prozentes der angelegten Spannung abzulesen erlauben.

Auf das gleiche Blatt (18×24 cm Originalgröße) können zehn und mehr Kurven hintereinander aufgezeichnet werden, jede von den anderen unterschiedlich gekennzeichnet, so daß etwa für eine bestimmte Gasprobe die Kurven für verschiedene Drucke oder Glühgrade oder Schaltungen untereinander liegen und so die charakteristischen Knicke mit einem Blicke miteinander verglichen werden können²⁾.

6b) Daß eine derartige Apparatur mehrfacher Kontrollen bedarf, ist verständlich. Zum Erkennen von Änderungen während der Aufnahmen (etwa durch Druck oder Kontaktpotentiale) oder zum Eliminieren der Galvanometerträgheit läßt man den Apparat abwechselnd vorwärts und rückwärts laufen. Abweichungen zwischen den

¹⁾ Die senkrechte Schraffierung im Bilde auf Tafel 1.

²⁾ Ein Beispiel einer derartigen Aufnahme mit 15 Kurven zeigt Tafel 1.



aufwärts und abwärts aufgenommenen Kurven deuten dann auf die genannten Fehler. Besondere Vorsichtsmaßregeln waren getroffen, um des gleichmäßigen Spannungsanstieges sicher zu sein. Zur Nachprüfung konnten jederzeit durch einfache Umschaltungen „Eichkurven“ aufgenommen werden, durch welche die Fehlerfreiheit in dieser Beziehung nachgewiesen wurde. Wir heben schließlich hervor, daß, nach Überwindung der ersten Schwierigkeiten bei dem Ausprobieren des Apparates, bei etwa 500 aufgenommenen Kurven keine einzige ernsthafte Störung vorgekommen ist.

6 c) Ein Punkt bedarf noch kurzer Erwähnung. Bekanntlich werden durch (konstante) Kontaktpotentiale und durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen die ganzen Kurven auf der Voltskala verschoben. Um diesen Fehler zu eliminieren, wird bekanntlich dem zu untersuchenden Gase ein Edelgas zugesetzt, dessen Resonanzpotential und Ionisierungsspannung genau bekannt ist. Wir verwenden, wie üblich, Helium, dessen Resonanzspannung bei 20,45 Volt¹⁾ als Ausgangspunkt zum Eichen der Voltskala angewendet wurde²⁾.

7. Ehe wir zu den Resultaten unserer Messungen kommen, erwähnen wir, daß außer den Halogenwasserstoffen noch gasförmige Blausäure und Jod untersucht wurden. Die Blausäure beansprucht ein besonderes Interesse, weil sie in vielen Punkten Ähnlichkeit mit den Halogenwasserstoffen hat. Sie dürfte unter dem Einfluß des Elektronenstoßes in ein $+\text{H}$ -Ion und ein $-\text{CN}$ -Ion zerfallen. Die gasförmige, wasserfreie Blausäure wurde durch Destillation von flüssiger, käuflicher über P_2O_5 gewonnen. Jod wurde untersucht, um ein paar Punkte zu klären, die bei den Jodwasserstoffkurven in die Erscheinung getreten waren. Außerdem war beabsichtigt, die Ionisierungsspannungen des Atoms und des Moleküls zu bestimmen. Inzwischen ist diese Frage durch Smyth und Compton³⁾ angegriffen und kürzlich gelöst, und zwar in der Weise, wie wir es uns gedacht hatten, so daß wir unsere noch lückenhaften Versuche hier nicht berühren. Die für CNH erhaltenen Werte werden in der folgenden Tabelle mit angeschrieben, die die zahlenmäßigen Ergebnisse für die drei anderen Gase enthält, und zu deren Diskussion wir nun übergehen.

Spalte 1 läßt ersehen, daß bei HCl und HBr je zwei verschiedene Gasproben zur Untersuchung gelangten. In Spalte 3 finden sich die Einzelwerte, in 4 die Mittelwerte für die einzelnen Versuche, in 5 das Gewicht, das für das Gesamtmittel den Werten entsprechend der

¹⁾ Phys. ZS. **22**, 445, 1921.

²⁾ Einen Teil des Heliums verdanke ich der Auergesellschaft.

³⁾ Phys. Rev. (2) **16**, 501, 1920.

Ionisierungs- spannungen von	Versuchs- nummer	Einzelwerte Volt	Mittel Volt	Ge- wicht	Gesamt- mittel Volt
HCN	41	15,3 15,4 15,6 15,9	—	—	15,5
I. HCl	18	14,5 14,1 14,2	14,3	1	14,4
II. HCl	22	14,2 14,7 14,7	14,5	1	
	23	14,0 14,3 14,3 15,1	14,4	1	
I. HBr	25	13,9 13,8 14,0	13,9	0,3	13,8
	28	13,9	13,9	0,3	
	29	13,8 14,0 13,6 13,7	13,8	1	
	30	13,9 13,8 13,6 13,4 13,6 14,0	13,7	1	
II. HBr	31	13,8 13,9 13,5 13,6 13,8 13,8 13,9	13,8	1	
	32	14,0 14,1 14,2	14,1	0,3	
	33	13,6 13,7 13,7 14,0 13,4	13,6	0,3	
HJ	34	13,4 13,2 13,5 13,6 13,6 13,4 13,3 13,3 13,2	13,4	1	13,4 ¹⁾

verschiedenen Ablesegenüigkeit bei den einzelnen Versuchen beigelegt wurde. Dabei sei bemerkt, daß die Güte der Beobachtungen weniger durch geringes Schwanken der Einzelwerte, sondern vielmehr durch die Sicherheit bei der Festlegung der Kurvenknickpunkte gegeben ist. Die maximalen Abweichungen betragen $\pm 0,5$ Volt, der Fehler des Endresultats mag mit $+0,3$ Volt richtig geschätzt sein.

8. In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Mittelwerte in Volt, daneben in Kilokalorien, gleichzeitig mit denen von Born²⁾, Fajans³⁾, Foote und Mohler⁴⁾ zusammengestellt, aus der ersichtlich ist, daß die theoretisch berechneten und experimentell gefundenen

	Ionisierungsarbeiten von			
	Born	Fajans	Foote und Mohler	Knipping
	in Volt/kcal			
HCN . . .	—	—	—	15,5 357
HCl	13,9 320	14,0 322	323	14,4 331
HBr	13,5 311	13,4 308	—	13,8 317
HJ	13,1 301	13,0 299	—	13,4 308

¹⁾ Unsere Werte sind durch nachträgliches Anbringen kleiner Korrekturen gegenüber denen in der „Vorläufigen Mitteilung“ (Naturwissenschaften 9, 667, 1921) um ein bis zwei Zehntel Volt gestiegen.

²⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 684, 1919.

³⁾ Ebenda, S. 710.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1832, 1920.

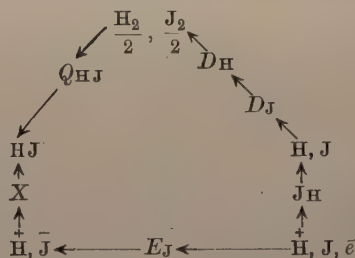
Werte soweit übereinstimmen, daß man den früher besprochenen Zerfall (c) in positive H-Ionen und negative X-Ionen annehmen kann.

Eine Angabe von Hughes und Dixon¹⁾, $9\frac{1}{2}$ Volt für HCl, lassen wir außer Betracht. Der Wert von Foote und Mohler, der uns erst während der Niederschrift durch eine Arbeit von Fajans²⁾ bekannt wurde, liegt um einen Betrag niedriger, der in unsere Fehlergrenze fällt. Bei der Vergleichung der Born-Fajansschen mit unseren Zahlen bemerkt man die gleiche Erscheinung, daß diese durchweg um 0,4 Volt \sim 8 bis 10 cal höher liegen. Daß diese Differenzen nicht von Meßfehlern bei uns herrühren können, zeigt eine nachträgliche Vergleichung der verwendeten Voltmeter mit zwei einwandfreien Instrumenten, wobei an keiner Stelle der Skala größere Abweichungen als 0,05 Volt gefunden wurden. Man ist vielmehr geneigt, sie auf kleine Ungenauigkeiten zurückzuführen, die in den den Fajansschen Rechnungen zugrunde liegenden thermochemischen Daten liegen, deren Unsicherheit Fajans selbst mit 6 bis 10 cal einschätzt.

Auf der anderen Seite ist nach Fajans³⁾ das Hauptgewicht nicht so sehr auf die Absolutwerte, sondern vielmehr auf den Gang der Werte zu legen, der bei uns beiden von Cl nach Br einen Abfall von 0,4 Volt, von Br nach J einen Abfall von 0,8 Volt zeigt.

So glauben wir, den Schluß ziehen zu dürfen, daß die früher zugrunde gelegten Anschauungen vom Zerfall der Halogenwasserstoffe einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich haben.

9. Zugunsten dieser Auffassung spricht ein weiterer Umstand. Kürzlich ist es Franck⁴⁾ gelungen, aus optischen Daten die Elektronenaffinität des J und Br zu berechnen. Andererseits sind wir in der Lage, ebenfalls die gleiche Größe mit Hilfe der gemessenen



¹⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 720, 1919, Fußnote.

²⁾ Naturwissenschaften **9**, 729, 1921.

³⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 720, 1919.

⁴⁾ ZS. f. Phys. **5**, 428, 1921.

Ionisierungsspannungen und einiger bekannter thermochemischer Daten auszudrücken. Das vorstehende Schema (im Haberschen Sinne) zeigt die Vorgänge bei Jodwasserstoff, wobei wir sogleich die frühere Wärmetönung Q weiter unterteilen in die drei Glieder mit der Bedeutung:

Q_{HJ} : Bildungswärme von HJ aus zwei halben Molekülen $\text{H}_2/2$ und $\text{J}_2/2$,

D_{H} : Dissoziationsarbeit von $1/2$ Mol H_2 in H-Atome,

D_{J} : Dissoziationsarbeit von $1/2$ Mol J_2 in J-Atome.

Dann ist (man beachte die Pfeile und Vorzeichen)

$$-E_{\text{J}} = X - Q_{\text{HJ}} - D_{\text{J}} - \overline{D_{\text{H}}} - \overline{I_{\text{H}}}.$$

Fassen wir $D_{\text{H}} + I_{\text{H}} = Z_{\text{H}} = 310 + 40 = 350 \text{ kcal}^1)$ zusammen und setzen wir folgende Zahlenwerte ein:

$$-E_{\text{J}} = X - Q_{\text{HJ}} - D_{\text{J}} - Z_{\text{H}},$$

so erhalten wir

$$-E_{\text{J}} = 308 - 1 - 18 - 350 = 308 - 369 = -61 \text{ kcal}.$$

Stellen wir die gleiche Rechnung für die Elektronenaffinität von Brom an, so erhalten wir 68 kcal. Diese beiden Zahlen stimmen bis auf 1 bis 2 cal mit denen von Franck überein. In der Tabelle sind

Elektronen- affinität	Chlor	Brom	Jod	
kcal.	119	84	77	Born ²⁾
	116	87	81	Fajans ³⁾
	—	67	59	Franck-Steubing
	98	68	61	Knipping
Volt.	4,26	2,96	2,65	
ν	34 600	24 100	21 500	
λ	2890	4150	4660	

die Werte von vier Autoren in cal, darunter die eigenen in Volt, Grenzfrequenzen und Wellenlängen in Å.-E. zusammengestellt. Sie sind von Born und Fajans aus thermochemischen Daten und der Gittertheorie, von Franck aus spektroskopischen Daten Steubings, von uns aus thermochemischen Daten und gemessenen Ionisierungsspannungen erhalten. Wir legen bei der Vergleichung das Hauptgewicht auf den Franckschen Wert, weil hier nur die genau meßbaren spektroskopischen Daten die Grundlage sind. Wir weisen aber ausdrücklich darauf hin, daß wir für D_{H_2} mit 80 cal gerechnet haben,

¹⁾ Zahlenangaben von Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919.

²⁾ Ebenda, S. 683.

³⁾ Ebenda, S. 716.

wobei wir uns auf die Arbeiten von Langmuir¹⁾ und Franck, Knipping und Krüger²⁾ stützen. Bekennt man sich aber zu einem Werte, der in der Gegend von 100 cal liegt, und nimmt man den Franckschen Wert für die Elektronenaffinität als richtig an, so sind entweder unsere Ionisierungsspannungen oder die Dissoziationsenergien der Halogene um rund 10 cal zu ändern.

Die hier beschriebenen Versuche wurden vom Herbst 1920 bis Sommer 1921 ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Geheimrat Haber, der meiner ganzen Arbeit mit stetem Interesse und Wohlwollen gefolgt ist, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Einen Teil der verwendeten Mittel verdanke ich einer Beihilfe des Kaiser Wilhelm-Instituts für theoretische Physik, dessen Direktor, Herrn Prof. A. Einstein, ich bestens zu danken habe.

Berlin-Dahlem, den 20. September 1921.

Kaiser Wilhelm-Institut f. physik. Chemie u. Elektrochemie.

¹⁾ ZS. f. Elektrochem. **23**, 217, 1917.

²⁾ Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 728, 1919.

Beiträge zur Kenntnis der Röntgenspektren.

Von **Elis Hjalmar** in Lund.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1921.)

1. Ich habe früher über eine Untersuchung der β -Linien der K -Reihe berichtet¹⁾. Damals wurden mehrere Komponenten der $K\beta_1$ -Linie gefunden und gemessen. In dem Gebiete der kleineren Wellenlängen, wo Kalkspat als Analysator verwendet wurde, konnten sehr nahe an der β_1 -Linie gelegene Satelliten (β' und β'') von β_1 getrennt beobachtet werden. Wie nahe die Komponenten einer Doublette aneinanderliegen können, ohne auf dem Spektrogramme zusammenzufallen, geht aus folgender Überlegung hervor. Die Spaltbreite des angewandten Spektrographen beträgt nämlich etwa 0,1 mm, und die Linienbreite ist auch bei mäßig großen Winkeln von derselben Größenordnung. Aber bei größeren Reflexionswinkeln der Strahlen gegen die Kristallfläche werden die Linien breiter und diffuser. Es wird hieraus sehr leicht berechnet, daß man in diesem Gebiet mit der erwähnten Apparatur eine Differenz in Wellenlängen der beiden Komponenten von etwa 2,5 bis 3 X. E. (10^{-11} cm) als unterste Grenze der Dispersion annehmen muß. In dem Gebiete der größeren Wellenlängen liegen die Verhältnisse der großen Gitterkonstante des benutzten Analysators (Gips) wegen etwas schlechter. Eine Feinstruktur von etwa 6 X. E. bezeichnet hier die unterste Grenze der Dispersion. In diesen beiden Fällen wird vorausgesetzt, daß die Satelliten so dicht aneinanderliegen, daß sie als eine Linie mit verdoppelter Breite hervortreten.

Bei der erwähnten Untersuchung kam ich sehr bald zu der Annahme, daß die β_1 -Linie in dem Gebiete 16 S bis 11 Na nicht einfach sein könne. Ich muß hier nur auf Fig. 2 des zitierten Aufsatzes oder auf die folgende Photometerkurve, die eine Aufnahme von $\text{Si}\beta_1$ mit Gips und eine von $\text{Cl}\beta_1$ mit Kalkspat darstellt, verweisen. Die härtere β'' -Komponente bei Cl kommt hier sehr schön zum Vorschein. Es ist wohl kaum zweifelhaft, daß $\text{Si}\beta_1$ zusammengesetzt sein muß. Eine einfache Linie hat nicht eine solche beträchtliche Breite und Aussehen (im übrigen vergleiche die folgenden Photometerkurven von $\text{Cu}\beta$ und $\text{Zn}\beta$, Fig. 3 und 4). Leider ist es unmöglich, mit den jetzigen Hilfsmitteln einen sicheren Aufschluß über die Komponenten bei diesen langen Wellen, 6000 bis 12000 X. E., zu bekommen. Aber bei Schwefel

¹⁾ ZS. f. Phys. **1**, 439—458, 1920.

und gewissermaßen bei Phosphor ist es mir gelungen, einen solchen zu erlangen, bei Schwefel sogar eine direkte Spaltung zu bewirken. Betreffs des noch größeren Wellenlängengebiets muß man die Zukunft

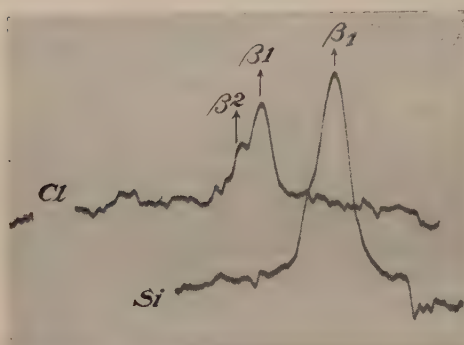


Fig. 1. Photometerkurven von $\text{Cl}\beta$ und $\text{Si}\beta$.

abwarten. Ich hoffe später eine eingehende Durchmusterung der β -Linien im ganzen Gebiete 30 Zn bis 11 Na mit einem neuen, verbesserten, von Prof. Siegbahn konstruierten Vakuumspektrographen vornehmen zu können. Mit diesem wird zufolge feinerer Spalte und größerer Dimensionen die Untersuchung von Linienstrukturen und Dubletten erleichtert.

In der vorliegenden Arbeit habe ich eine neue Anordnung benutzt, die später beschrieben werden wird. Auch der von mir früher benutzte Präzisionsvakuumspektrograph ist hier verwendet. Die Verbindung zwischen dem Röntgenrohr und dem Spektrographenkasten ist jedoch soweit als möglich abgekürzt, wodurch größere Strahlungsintensität auf der Platte erzielt wird. Als Spaltdeckung ist immer erythrosin-gefärbte Goldschlägerhaut gebraucht. Die Photometeranordnung ist von Herrn A. E. Lindh ausführlich beschrieben¹⁾. In einer Aufnahme von $\text{SK}\beta$ mit Kalkspat als Gitter trat diese Linie doppelt hervor.



Fig. 2. Einseitige Aufnahme von $\text{SK}\beta$ mit Kalkspat.

Da dies möglicherweise in einer Unreinheit der Anode seinen Grund haben könnte, wurde zunächst die Anodenplatte von technischem Kupferblech weggenommen und durch eine aus chemisch reinem Kupfer (von E. Merck, Darmstadt) ersetzt. Eine Aufnahme mit un-

veränderten Kristall- und Kassettenlagen wurde nun vollständig linienfrei. Sobald aber die Anode mit einem Gemisch von Cu_2S , Na_2S und S belegt wurde, zeigte sich eine kräftige Dublette (Fig. 2). Die Exponierungsintensitäten waren: im ersten Falle 500 Milliamp. \times Min. und im zweiten Falle nur 300 Milliamp. \times Min. Es ist jedoch möglich, daß die fremde Linie noch von einer Unreinheit des Anodenbelags herkommen könnte. Deshalb wurde die Anodenplatte noch einmal

¹⁾ ZS. f. Phys. 6, 303—310, 1921.

gegen eine neue ausgetauscht und diese mit CuSO_4 eingerieben. Auch jetzt wurde eine kräftige Dublette erhalten. Man kann wohl nunmehr nicht die Annahme von der Hand weisen, daß diese Dublette dem Schwefel zuzuschreiben sei. Fig. 3 enthält die Photometerkurve dieser Linien und zum Vergleich diejenige von $\text{Cu}\beta$. Die Intensität

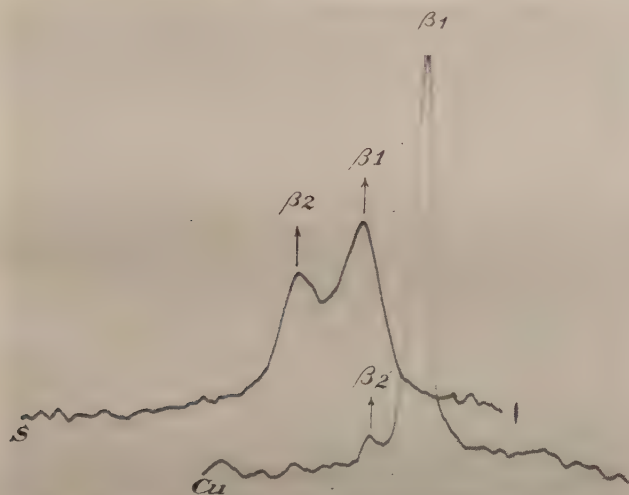


Fig. 3. Photometerkurven von $\text{Cu}\beta$ und $\text{S}\beta$.

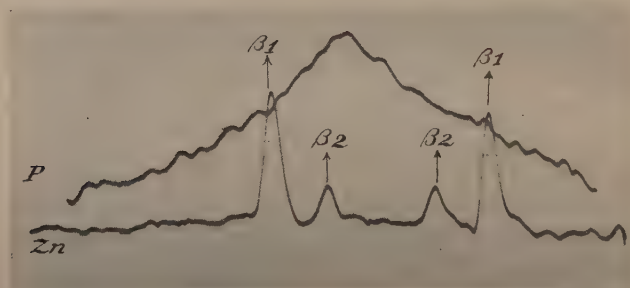
der neuen Schwefellinie ist beträchtlich. Wenn man, wie üblich, die Intensität der β_1 -Linie gleich 3 setzt, muß die der neuen Linie mit 2 bezeichnet werden.

Es handelt sich jetzt darum, zu untersuchen, ob diese Komponente eine wirklich neue Linie ist, oder ob sie sich in das System von schon bekannten Linien als Fortsetzung einer solchen einordnen läßt. Sie ist auf der Seite der kleineren Wellenlängen von β_1 gelegen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Im zweiten Falle können wir sie nur β'' oder β_2 zuordnen. Um Klarheit über den Ursprung zu gewinnen, wurde auch $\text{PK}\beta$ mit Kalkspat aufgenommen. Des unverhältnismäßig großen Reflexionswinkels (73°) wegen wurde hier aber nur eine etwa 1 mm breite, diffuse Linie erhalten. Sie ist in Fig. 4 photometrisch dargestellt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich in dieser breiten Linie eine Dublette versteckt, und daß die Kurvenspitze der Übereinanderlagerung der Linien entspricht. Diese Figur enthält auch eine Präzisionsmessung von $\text{Zn}\beta_1\beta_2$, mithin die beiden β_1 -Linien mit der größten bzw. kleinsten Wellenlänge, die von mir mit Kalkspat aufgenommen sind. Es blieb jetzt nur noch übrig, auch $\text{Cl}\beta$

Tabelle 1.

Platte	Linie	Anodenbelag	φ	λ X. E.	ν/R	Bemerkungen
33	W $L a_1$	K_2WO_4	$14^0 4' 36,0''$	1473,43	—	Kontrollplatte
43	Cu $K a_1$	—	$14 42 1,8$	1537,35	—	—
41	S $K \beta_1$	$Na_2S + Cu_2S + S$	55 58 45	5021,1	181,48	Präz.-Best.
41	S $K \beta_2$	"	55 50 30	5013,0	181,78	"
48	S $K \beta_1$	"	55 58 46	5021,1	181,48	"
48	S $K \beta_1^?$	"	56 23 11	5045,0	180,62	Relat.-Best.
44	S $K \beta_1$	$CuSO_4$	55 59 15	5021,5	181,47	Präz.-Best.
44	S $K \beta_2$	"	55 50 14	5012,7	181,79	"
46	S $K \beta_1$	"	55 58 47	5021,1	181,48	"
46	S $K \beta_2$	"	55 50 14	5012,7	181,79	"
42	S $K \beta_2$	"	55 50 11	5012,7	181,79	Relat.-Best.
54	K $K \beta_2$?	KCl	$34 32 15$	3434,(6)	265,3	"

und $K\beta$ aufzunehmen. Bei Kalium war eine winzige Spur einer Linie mit $\lambda = 3434,(6)$ zu sehen (Tabelle 1), bei Chlor war diese Linie gar nicht vorhanden. An β'' ist ja jetzt gar nicht zu denken. Die neue Kaliumlinie kann nichts anders als β_2 sein. Ihre Wellenlänge

Fig. 4. Photometerkurven von Zn β und P β .

stimmt nämlich mit der Wellenlänge, 3434,5 X. E., der Absorptionsgrenze von Kalium überein¹⁾. Dasselbe Verhältnis trifft auch bei Schwefel zu. Die neue Linie bekommt dort eine Wellenlänge von 5012,8 X. E. (Mittelwert aus Tabelle 1 berechnet), während die Absorptionsgrenze nach Fricke bei 5012,3 X. E. liegt. Es scheint mir somit als einzige Möglichkeit, diese Linien als die β_2 -Linien der beiden Elemente zu betrachten. Ihre Abstände von β_1 stimmen auch mit den der übrigen β_2 überein. Tabelle 2 zeigt, daß $\Delta\lambda = \lambda\beta_1 - \lambda\beta_2$ nach etwas unregelmäßigem Verlauf bei Sc ein Maximum annimmt, während $\Delta\nu = \nu\beta_2 - \nu\beta_1$ ein wenig stetiger im ganzen Gebiete mit der Ordnungszahl zunimmt.

¹⁾ H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 1, 1920.

Tabelle 2.

Element	$\Delta\lambda$ X. E.	$\Delta\nu/R$	Element	$\Delta\lambda$ X. E.	$\Delta\nu/R$
16 S	8,5	0,3	26 Fe	11,96	3,57
19 K	11,8	0,9	27 Co	11,2	3,8
20 Ca	15,57	1,50	28 Ni	12,66	5,19
21 Sc	18,2	2,2	29 Cu	11,5	5,50
22 Ti	15,07	2,20	30 Zn	13,35	7,36
23 Va	14,31	2,52			

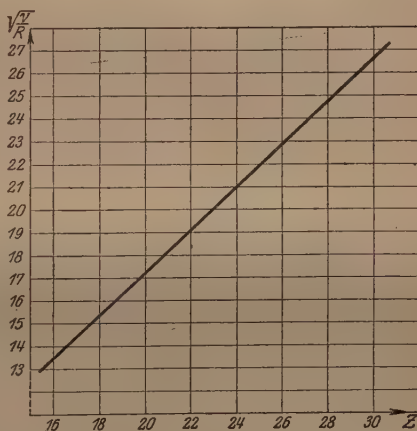
Auch nach der Moseleyschen Beziehung ordnen sich die Messungen in diesem Falle sehr gut auf einer geraden Linie an. Dies wird in Tabelle 3 und Fig. 5 gezeigt.

Tabelle 3.

Element	16 S	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 Va	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	13,48	16,29	17,24	18,19	19,12	20,06	22,88	23,82	24,78	25,72	26,69

In den früheren Arbeiten fehlt β_2 bei allen Elementen, die leichter als 20 Ca sind. Dies Verhältnis ist dadurch zu erklären, daß bei diesen Elementen die äußersten Elektronenschalen nicht ausgebildet sind. Dies ist ja bei den leichtesten Elementen natürlich, aber nach der vorliegenden Untersuchung wird eine solche Annahme wenigstens betreffs 16 S beseitigt. Es ist aber sehr bemerkenswert, daß 17 Cl eine Ausnahme bildet.

2. Im Anschluß an diese Messungen ist auch die Frage nach dem Einfluß der Valenzen auf die Emissionsspektren untersucht. Die Lage der Absorptionsspektren ist, wie bekannt, von der Valenz abhängig. Diese sehr interessante Tatsache ist von Herrn A. E. Lindh¹⁾ bei Chlor nachgewiesen und eingehend studiert. In vorliegender Arbeit ist $SK\beta_1$ aufgenommen teils mit zweiwertigem und teils mit sechswertigem Schwefel (vgl. Tabelle 1).

Fig. 5. Die Moseleysche Beziehung an β_2 graphisch dargestellt.

¹⁾ C. R., Mai 1921; ZS. f. Phys. I. c. (s. auch Bergengren); C. R. 171, 1920; ZS. f. Phys. 3, 247, 1920.

Trotzdem die Strahlung nicht hervorgebracht wurde, bevor genügendes Röntgenvakuum vorhanden war, kann keine Verschiedenheit in den Wellenlängen bei diesen Aufnahmen abgelesen werden. Es muß aber zugegeben werden, daß man nicht davon überzeugt sein kann, in dem einen oder anderen Falle einen wohldefinierten Zustand zu haben. Es ist trotz des Hochvakuums sehr leicht möglich, daß eine Umlagerung wegen der erhöhten Temperatur des Brennflecks eingetreten ist. Jedenfalls muß, wenn die beiden Valenzen richtig vorhanden gewesen sind, der erwähnte Effekt weniger als 0,3 X.E. betragen, d. h. vollständig innerhalb der Fehlergrenzen verloren gehen.

3. In die folgende Tabelle sind mehrere der bei anderen Elementen früher gefundenen Linien nebst einigen nicht vorher präzisionsgemessenen eingetragen. Von diesen kann die Dublette $S\alpha_1 - \alpha_2$

Tabelle 4.

Platte	Linie	Anodenbelag	φ	λ X.E.	ν/R	Bemerkungen
50	$SK\alpha_2$	$Cu_2S + Na_2S + S$	$62^0 18' 4,8''$	5363,75	169,89	Präz.-Best.
51	"	"	$62 17 54,6$			"
50	$SK\alpha_1$	"	$62 14 35,4$	5360,90	169,98	"
51	"	"	$62 14 27,6$			"
49	$SK\alpha'$	"	$61 50 0$	5340,6	170,62	Relat.-Best.
49	$SK\alpha_3$	"	$61 36 37$	5329,37	170,98	"
49	$SK\alpha_4$	"	$61 29 22$	5323,25	171,18	"
49	$SK\alpha_5$	"	$60 18 24$	5262,6	173,1	"
49	?	"	$60 0 5$	5247	173,7	"
53	$ClK\beta''$	KCl	$46 27 6,0$	4890,8	207,53	"
62	$KK\alpha_2$	"	$38 5 24$	3737,5	243,81	"
62	$KK\alpha'$	"	$37 52 2$	3718,7	245,04	"
62	$KK\alpha_{3,4}$	"	$37 44 59$	3708,83	245,69	"
54	$KK\beta''$	"	$34 37 42,0$	3442,46	264,68	"
56	$FeK\beta_1$	Fe_2O_3	$16 49 4,6$	1752,72	519,90	Präz.-Best.
57	"	"	$16 49 1,7$			"
55	$FeK\beta'$	"	$16 51 20,6$	1756,60	518,75	Relat.-Best.
55	$FeK\beta_2$	"	$16 41 58$	1740,76	523,47	"
58	$ZnK\beta_1$	Zn-Blech	$12 19 6,9$	1292,50	705,02	Präz.-Best.
59	"	"	$12 19 9,9$			"
58	$ZnK\beta_2$	"	$12 11 18,0$	1279,15	712,38	"
59	"	"	$12 11 27,4$			"

etwas Interesse beanspruchen. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ ist hier $9,9 \cdot 10^3$, die sich den Stenssonschen Messungen sehr gut anschließt¹⁾. Aus der Sommerfeldschen Formel²⁾ der Feinstruktur von $K\alpha_1 - \alpha_2$ wird $\Delta\nu$ gleich $4,6 \cdot 10^3$ berechnet. Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment, die Stensson gefunden hat, ist somit auch hier bestätigt.

¹⁾ N. Stensson, ZS. f. Phys. 3, 60, 1920.

²⁾ A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. (4) 51, 1, 1916.

4. Die L -Reihe, von 29 Cu bis an 74 W ist von mir früher präzisionsgemessen¹⁾. Bei einigen späteren Untersuchungen sind kleine Abweichungen von den daselbst mitgeteilten Ergebnissen erhalten, was mich veranlaßt hat, die Messungen eingehend zu kontrollieren. Diese Abweichungen sind sehr klein, von der Größenordnung etwa 0,006 bis 0,03 Proz., und setzen außerdem plötzlich bei 52 Te ein. Ich kann sie nicht anders erklären, als daß der Kristalltisch während der Untersuchung einen Stoß erhalten hat, wahrscheinlich beim Herausziehen des Bleischutzes zwischen Spalt und Kristall. Aus meinen jetzigen Präzisionsmessungen von 53 J habe ich die Verschiebung seitwärts des Kristalls berechnen können. Sie betrug 0,036 mm. Daraus sind die nötigen Winkelkorrekturen bei den folgenden Elementen leicht zu finden. Vergleicht man jetzt den so berechneten Winkelwert mit dem bei diesen Kontrollaufnahmen erhaltenen, so müssen beide übereinstimmen. Das trifft auch zu, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, die als Beispiel mitgeteilt wird.

Tabelle 5.

Linie	$\varphi_{\text{exp.}}$	$\varphi_{\text{ber.}}$
Ta $L \alpha_1$	14° 30' 49,7''	14° 30' 46,1''
Ta $L \beta_1$	12 37 10,0	12 37 10,0
Er $L \alpha_1$	17 5 29,1	17 5 27,1
Sa $L \alpha_1$	21 14 39,6	21 14 35,6
Ce $L \beta_1$	22 50 6,7	22 50 6,0
Ba $L \alpha_1$	27 12 20,9	27 12 21,6
Te $L \beta_1$	30 26 53,1	30 26 56,7

usw.

Alle diese Messungen werden nicht einzeln angegeben. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 mitgeteilt. Der Übersichtlichkeit halber sind die λ - und ν/R -Werte der ganzen L -Reihe des erwähnten Gebiets in die Tabelle eingetragen. Einige Linien, die in meiner ersten Arbeit nicht gemessen waren, sondern aus der Frimanschen Arbeit²⁾ berechnet wurden, sind jetzt gefunden und genau gemessen worden. Unter diesen Linien ist bei 58 Ce eine fragliche Linie, die vielleicht als β_7 , die von Herrn D. Coster³⁾ bei den schwereren Elementen gefundene neue Linie, zu bezeichnen ist.

1) ZS. f. Phys. 3, 262—286, 1920.

2) E. Friman, Die Hochfrequenzspektren der Elemente. Dissertation, Lund 1916.

3) D. Coster, ZS. f. Phys. 4, 2, 1921.

Tabelle 7. Die ν/λ -Werte der L-Reihe.

Element	a_2	a_1	a_3	β_4	β_1	β_3	β_2	β_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
29 Cu	—	68,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30 Zn	—	74,55	—	—	76,25	—	—	—	—	—	—	—
32 Ge	—	87,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33 As	—	94,42	94,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34 Se	—	101,58	101,94	—	97,00	—	—	—	—	—	—	—
35 Br	—	109,04	109,44	—	104,53	—	—	—	—	—	—	—
37 Rb	—	124,78	125,30	—	112,39	—	—	—	—	—	—	—
38 Sr	—	133,07	133,64	—	123,06	—	—	—	—	—	—	—
39 Y	—	141,61	142,24	—	137,87	—	—	—	—	—	—	—
40 Zr	—	150,47	151,19	—	147,01	—	—	—	—	—	—	—
41 Nb	159,4	159,55	160,19	—	156,50	—	172,09	—	—	—	—	—
42 Mo	168,7	168,93	169,62	—	166,29	—	—	—	—	—	—	—
44 Ru	188,13	188,44	189,1	—	176,40	—	—	—	—	—	—	—
45 Rh	198,29	198,62	199,3	—	197,62	—	—	—	—	—	—	—
46 Pd	208,69	209,07	209,8	—	208,77	—	—	—	—	—	—	—
47 Ag	219,37	219,80	220,55	224,1	220,25	226,4	233,7	—	—	—	—	—
48 Cd	230,32	230,82	231,7	236,00	232,06	238,27	246,69	—	—	—	—	—
49 In	241,55	242,12	243,00	—	244,29	—	259,8	—	—	—	—	—
50 Sn	253,05	253,67	—	273,4	256,84	—	273,5	—	—	—	—	—
51 Sb	264,84	265,53	—	283,4	269,76	276,33	287,56	—	304,26	314,6	315,8	322,3
52 Te	276,89	277,65	—	299,75	283,13	289,73	302,0	—	320,29	328,0	—	—
53 J	289,20	290,05	—	313,6	296,83	303,61	316,7	—	336,69	—	—	—
55 Cs	314,70	315,74	—	342,50	310,91	317,8	331,83	—	353,54	—	—	—
56 Ba	327,90	329,01	—	357,38	340,29	347,41	363,5	—	389,00	406,1	—	—
57 La	331,43	332,61	—	372,81	355,64	362,89	379,80	—	407,42	—	—	—
58 Ce	356,25	356,51	—	388,62	371,44	378,85	396,5	$\beta_0?$	426,37	—	—	—
59 Pr	369,28	370,77	—	404,3	387,60	395,18	413,49	414,96	445,74	457,7	—	—
60 Nd	383,58	385,25	—	421,4	404,30	411,89	430,91	—	465,68	471,71	473,14	—
62 Sa	413,14	415,14	—	—	421,44	429,37	448,8	—	486,30	506,2	514,0	—
63 Eu	428,35	430,58	—	—	457,09	465,4	485,5	—	528,86	550,1	—	—
65 Tb	443,94	446,27	—	474,4	475,52	483,2	504,3	—	549,2	570,1	573,8	—
66 Dy	459,69	462,21	—	493,0	494,58	503,8	523,3	—	573,60	586,5	588,3	—
67 Ho	475,69	478,44	—	511,6	514,05	522,93	542,65	550,2	596,1	618,2	620,9	635,2
68 Er	492,02	494,98	—	530,5	533,96	542,6	562,58	—	621,2	642,2	644,0	—
69 Tm	475,69	478,44	—	551,3	554,45	563,62	582,77	—	645,4	667,3	669,3	—
70 Yb	508,68	511,82	—	571,1	575,48	585,5	602,99	—	668,4	690,5	694,0	—
71 Lu	542,76	546,38	—	612,5	619,0	629,1	645,4	—	720,4	743,6	746,2	—
72 Hf	560,30	564,06	—	636,6	642,9	653,4	669,2	—	746,9	769,6	772,5	—
73 Ta	595,85	600,20	—	679,6	688,51	699,4	711,55	—	803,06	827,8	832,9	—

Zusammenfassung.

1. Es ist wahrscheinlich, daß die β_1 -Linien der K -Reihe der leichteren Elemente nicht einfach sind. Bei 16 S ist dies festgestellt. Die neue Linie ist vom Verfasser als die Fortsetzung der β_2 -Linie der nächst höheren Elemente aufgefaßt. Die theoretische Bedeutung davon ist hervorgehoben.

2. Die Valenzen des Schwefels scheinen keine Einwirkung auf die Emissionsspektren zu haben. Die experimentellen Schwierigkeiten zwingen jedoch dazu, die ganze Frage noch offen zu lassen.

3. Präzisionsmessungen einiger Linien der K -Reihe sind hier mitgeteilt.

4. Die früheren Messungen der L -Reihe sind kontrolliert, und die Ergebnisse dieser Aufnahmen sind in zwei Übersichtstabellen eingetragen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Manne Siegbahn, der mir die Apparatur gütigst in den Ferien zur Verfügung stellte, will ich dafür und für das unschätzbare freundliche Interesse, womit er meiner Arbeit gefolgt ist, hier meinen herzlichen Dank sagen.

Lund, Fysiska Institutionen, August 1921.

Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne.

Von **A. S. Eddington** in Cambridge (England).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1921.)

1. Einleitung. Die Abhandlung soll ausführlich über die Theorie des Strahlungsgleichgewichtes der Sterne berichten, die ich 1916/17 aufgestellt habe. Sie ist hauptsächlich deswegen niedergeschrieben, weil die Originalabhandlungen unter den gegenwärtigen Verhältnissen in Zentraleuropa nicht leicht zugänglich sind. Aber ich freue mich die Gelegenheit zu haben, die ganze Theorie noch einmal darzulegen, Vereinfachungen einzuführen, die sich mir erst später ergeben haben, einige Irrtümer zu verbessern, diejenigen Punkte aufhellen zu können, die man dunkel gefunden hat, oder die Einwände hervorgerufen haben, und auch etwas neues Material beizubringen. Ich bringe hier alles, was die Originalabhandlungen Wichtiges enthalten, so daß es unnötig ist, auf sie zurückzugreifen. Ich bringe aber keine Untersuchungen, die sich mit der Anwendung der Ergebnisse auf die Pulsationstheorie der δ Cephei-Veränderlichen beschäftigen.

Das Problem des Gleichgewichtes eines Sternes als einer Gaskugel, die die eigenen Gravitationskräfte zusammenhalten, haben Homer Lane, A. Ritter, R. Emden u. a. in einer Reihe klassischer Untersuchungen erörtert. Aus den Untersuchungen von H. N. Russell und E. Hertzsprung ist jetzt bekannt, daß viele Sterne (die „Riesensterne“) äußerst geringe Dichte haben, so daß die idealen Bedingungen einer vollkommenen Gaskugel in der Natur tatsächlich verwirklicht sind. Die Hauptpunkte, in denen die vorliegende Untersuchung von früheren abweicht, sind folgende:

1. Wird der Zustand als derjenige des Strahlungsgleichgewichtes anstatt des Strömungsgleichgewichtes angenommen,

2. zeigt es sich, daß der Strahlungsdruck eine wichtige Wirkung ausübt, die jetzt in den Gleichungen zum Ausdruck kommt.

Die Hypothese des Strahlungsgleichgewichtes behauptet, daß die Wärmeübertragung von einem Teil des Sternes zum andern durch Strahlung stattfindet und daß die durch Konvektion und durch Leitung übertragenen Wärmemengen im Vergleich hiermit vernachlässigt werden können. Demgemäß drücken die Gleichungen des Strahlungsgleichgewichtes aus, daß jedes Massenelement von der hindurchfließenden Strahlung genau so viel verschluckt, wie es aussendet. Es kann praktisch gar kein Zweifel darüber bestehen, daß die Strahlungs-

hypothese für das Innere des Sternes zutrifft; dies hat R. A. Sampson im Jahre 1894 vermutet; aber er war damals nicht imstande, die modernen thermodynamischen Formeln zu entwickeln. Im Jahre 1906 erörterte Schwarzschild das Strahlungsgleichgewicht der Sonnenatmosphäre, und meine Untersuchung ist eine Entwicklung seiner Methoden.

Die ziemlich einfache Gleichung des Strahlungsgleichgewichtes (Gleichung 16) kommt als eine Annäherung heraus, aber für alle praktischen Zwecke kann man sie als streng ansehen, da innerhalb des größten Teiles der Sternmasse der Fehler von der Größenordnung $1:10^{20}$ ist. Für die praktische Anwendung beginnen die Annäherungen der gegenwärtigen Untersuchung erst mit Gleichung (22). Aber Gleichung (16) würde ungültig, wollte man sie kritiklos anwenden; wenn wir uns der Photosphäre nähern, d. h. wenn wir ein Niveau erreichen, in dem ein beträchtlicher Teil der ausgestrahlten Energie ohne dazwischenliegende Absorption und Reemission in den Raum entweicht, ist die Gleichung nicht länger eine brauchbare Annäherung. Unsere Gleichungen werden uns daher vom Mittelpunkt des Sternes bis zu einem Niveau von einigen hundert Kilometern unter der Oberfläche führen, werden aber die genaue Kenntnis des Zustandes unermittelt lassen, in dem der Stern nach außen begrenzt ist. Es ist klar, daß der besondere Zustand dieser äußersten Schicht kein erheblicher Unterschied für die Masse, die mittlere Dichte, Ertrag an Strahlung usw. ausmachen wird. Im besonderen muß der gesamte Ausfluß von Wärme in kontinuierlichem Zusammenhange stehen mit der Strömung durch eine Niveaufäche einige hundert Kilometer unter der Oberfläche. Der Zustand der Oberflächenschicht stellt ein Problem für sich von großem Interesse dar, das viele bereits untersucht haben; aber wir brauchen uns hier nicht damit zu beschäftigen.

In den älteren Erörterungen war es schwer, zuverlässige Zahlenergebnisse zu erhalten, und zwar wegen der Unsicherheit der physikalischen Konstanten der den Stern bildenden Materie, nämlich des Verhältnisses der spezifischen Wärmen und des Molekulargewichts. Diese Schwierigkeit ist jetzt behoben. Indem man das Strahlungsgleichgewicht an die Stelle des Strömungsgleichgewichts setzt, ist das Verhältnis der spezifischen Wärme für das Problem nicht länger wesentlich; und wenn man starke Ionisation in dem Stern zugibt, so können wir ein durchschnittliches Molekulargewicht annehmen, das innerhalb sehr enger Grenzen richtig sein muß. Nur eine Materialkonstante bleibt durch Vergleich mit der Beobachtung zu ermitteln

übrig, nämlich der Massenabsorptionskoeffizient k , der die Undurchlässigkeit des Sternes für die Strahlung mißt.

Unser Hauptziel ist es, Formeln zu bekommen für den Betrag der Wärmeemission in der Zeiteinheit für einen Stern, dessen Masse und dessen mittlere Dichte bekannt sind. Auf den ersten Blick scheint dies in zwei Aufgaben zu zerfallen:

1. Die Gleichgewichtsverteilung der Temperatur zu ermitteln (wie in den Untersuchungen von Lane und von Ritter).

2. Den Wärmefluß aus dem Temperaturgradienten und der Undurchlässigkeit abzuleiten. Aber dank dem Strahlungsdruck kann man diese beiden Fragen nicht trennen. Die Wärmestrahlung verursacht einen Druck, der die Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts und demzufolge die Temperaturverteilung ändert. Wir müssen daher die beiden Aufgaben gemeinsam behandeln und die Rechnung scheint etwas verwickelt.

2. Gleichungen des Strahlungsgleichgewichts. Betrachten wir einen Punkt P im Innern eines Sternes in einer Entfernung r vom Zentrum O . Wellen von Strahlung passieren P in allen Richtungen; aber es besteht keine sphärische Symmetrie um P , da ein resultierender Strom von Strahlung nach außen fließt. Man sieht aber leicht ein, daß diese Unsymmetrie verhältnismäßig klein ist. An der Oberfläche des Sterns, dort wo der Strom ganz nach außen geht, ist die Nettoausströmung an Größe mit dem Durchschnittsstrom in allen Richtungen vergleichbar; wenn wir nach innen gehen, verändert sich die Nettoausströmung nur in einem unwesentlichen Betrage. Aber der durchschnittliche Strom in allen Richtungen vergrößert sich mit der vierten Potenz der Temperatur, gemäß Stefans Gesetz, und wird schnell sehr groß. So wird in einer Tiefe, wo die Temperatur drei- oder viermal die Oberflächentemperatur beträgt, die Unsymmetrie schon klein und durch den größeren Teil des Innern, wo die Temperatur einige Millionen Grade beträgt, ist sie schon sehr klein.

Es bezeichne $I(\vartheta) \cdot d\omega$ den Betrag von Energie pro Quadratcentimeter und Sekunde, welche in einer Richtung fließt, die einen Winkel ϑ zu OP bildet und in einem Element mit dem Öffnungswinkel $d\omega$ enthalten ist. Da die Abweichungen von der sphärischen Symmetrie gering sind, können wir $I(\vartheta)$ in eine Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$I(\vartheta) = A + B \cos \vartheta + CP_2(\cos \vartheta) + DP_3(\cos \vartheta) + \dots \quad (1)$$

wobei wir erwarten können, daß die Koeffizienten sehr schnell abnehmen werden. Wir werden folglich die Koeffizienten von höherer

Ordnung als B nicht zu berücksichtigen haben, aber wollen vorläufig noch C und D beibehalten, um den Grad der Konvergenz zu bestimmen. Wir stellen nun die Bedingung für einen stabilen Zustand auf.

Es bezeichne ρ die Dichte und k den Massenkoeffizienten der Absorption der Materie im Punkte P . Die Größe k hat die Bedeutung, daß, wenn Strahlung einen kurzen Weg der Länge ds durchläuft, der Betrag $|k \cdot \rho \cdot ds|$ auf diesem Wege absorbiert wird.

Wir betrachten nun einen Zylinder mit dem Querschnitt dS und der Länge ds in der Richtung Θ und betrachten die Strahlung, welche in Richtungen sich ausbreitet, die in dem Winkel $d\omega$ eingeschlossen sind; der Energiebetrag, der in dem Zylinder absorbiert wird, ist gleich:

$$I(\Theta) d\omega dS \cdot k \cdot \rho ds. \quad (2)$$

Die Materie innerhalb des Zylinders emittiert Energie in gleicher Weise nach allen Richtungen in einem Betrage, der 1. proportional der enthaltenen Materie, 2. proportional der vierten Potenz der Temperatur und 3. proportional dem spezifischen Emissionsvermögen des enthaltenen Stoffes ist. Nach Kirchhoffs Gesetz ist das Emissionsvermögen der Größe k proportional. Folglich kann als Betrag der emittierten Energie angesetzt werden:

$$4\pi\mu \cdot \rho dS ds \cdot T^4 \cdot k,$$

wo $4\pi\mu$ eine universelle Konstante ist. Hiervon ist in dem Öffnungswinkel $d\omega$ der Betrag enthalten:

$$\mu \cdot d\omega \cdot k \cdot \rho T^4 dS ds. \quad (3)$$

Wir müssen außerdem die Möglichkeit des Freiwerdens von, im Innern des Atoms aufgespeicherter, Energie der Materie innerhalb des Zylinders in Rechnung ziehen. Wir wollen sie gleich $\varepsilon \rho dS \cdot ds$ setzen, so daß in $d\omega$ der Betrag eingeschlossen ist:

$$\varepsilon \cdot \rho \cdot dS \cdot ds \cdot \frac{d\omega}{4\pi}. \quad (4)$$

Die Energie, welche durch Kontraktion frei wird, kann in der gleichen Weise behandelt werden. Da aber Kontraktion mit einem absolut stabilen Zustand unvereinbar ist, wird es vielleicht die Darstellung klarer gestalten, wenn wir diese Betrachtung zurückstellen, bis die Gleichungen für den absolut stabilen Zustand abgeleitet sind.

Der Verlust (2) und der Gewinn (3) und (4) zusammen geben die Änderung des Energiebetrages der Strahlung zwischen dem Eintritt und dem Austritt aus dem Zylinder, also:

$$\frac{d}{ds} [I(\Theta) d\omega dS] ds.$$

Wir erhalten folglich die Gleichung

$$\frac{d}{ds} I(\Theta) = -k \varrho I(\Theta) + \mu k \varrho T^4 + \frac{\varepsilon \cdot \varrho}{4\pi}. \quad (5)$$

Da ds in der Richtung Θ gemessen ist, haben wir auf Grund geometrischer Betrachtungen:

$$\frac{d}{ds} = \cos \Theta \frac{d}{dr} - \frac{\sin \Theta}{r} \frac{d}{d\Theta}.$$

Folglich auf Grund von (1) und (5):

$$\begin{aligned} & \cos \Theta \frac{dA}{dr} + \cos^2 \Theta \frac{dB}{dr} + \cos \Theta P_2 (\cos \Theta) \frac{dC}{dr} + \dots \\ & + \frac{\sin^2 \Theta}{r} B - \frac{\sin \Theta}{r} \frac{dP_2}{d\Theta} \cdot C - \dots \\ & = k \varrho [-A - B \cos \Theta - C P_2 (\cos \Theta) - \dots + \mu T^4] + \frac{\varepsilon \varrho}{4\pi}. \end{aligned}$$

Oder, indem wir die linke Seite der Gleichung nach Kugelfunktionen entwickeln:

$$\begin{aligned} & P_1 \frac{dA}{dr} + \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} P_2 \right) \frac{dB}{dr} + \left(\frac{2}{5} P_1 + \frac{3}{5} P_3 \right) \frac{dC}{dr} \\ & + \left(\frac{3}{7} P_2 + \frac{4}{7} P_4 \right) \frac{dD}{dr} + \dots + \frac{1}{r} \left[\left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3} P_2 \right) B + \left(\frac{6}{5} P_1 - \frac{6}{5} P_3 \right) C \right. \\ & \quad \left. + \left(\frac{12}{7} P_2 - \frac{12}{7} P_4 \right) D + \dots \right] \\ & = k \varrho (\mu T^4 - A - B P_1 - C P_2 - D P_3 - \dots) + \frac{\varepsilon \varrho}{4\pi}. \end{aligned}$$

Hieraus folgen, indem wir die Koeffizienten verschiedener Ordnungen gleichsetzen, die Gleichungen:

$$\left(\frac{1}{3} \frac{dB}{dr} + \frac{2}{3} \frac{B}{r} \right) = k \varrho (\mu T^4 - A) + \frac{\varepsilon \varrho}{4\pi}. \quad (6)$$

$$\frac{dA}{dr} + \left(\frac{2}{5} \frac{dC}{dr} + \frac{6}{5} \frac{C}{r} \right) = -k \varrho B. \quad (7)$$

$$\left(\frac{2}{3} \frac{dB}{dr} - \frac{2}{3} \frac{B}{r} \right) + \left(\frac{3}{7} \frac{dD}{dr} + \frac{12}{7} \frac{D}{r} \right) = -k \varrho C. \quad (8)$$

$$\left(\frac{3}{5} \frac{dC}{dr} - \frac{6}{5} \frac{C}{r} \right) + \dots = -k \varrho D. \quad (9)$$

Diese Gleichungen werden durch eine Folge von rapid abnehmenden Koeffizienten $A, B, C \dots$ befriedigt. Denn, wenn in (9) E klein ist im Verhältnis zu C , so erhalten wir

$$D = -\frac{3}{5} \frac{dC}{k \varrho dr} + \frac{6}{5} \frac{C}{k \varrho r}.$$

Nun ist die Größe $k\rho dr$ gleich 1, wenn dr eine Schicht von der Dicke repräsentiert, in welcher die einfallende Strahlung durch Absorption auf den Bruchteil $1/2,718$ ihres Ausgangswertes reduziert wird. Die Strahlung im Innern des Sternes hat bei der hohen Temperatur etwa eine der X Strahlung entsprechende Wellenlänge, so daß diese Schicht voraussichtlich nicht dicker ist als einige Meter. Später werden wir finden, daß sie tatsächlich ungefähr 30 cm Dicke bei atmosphärischer Dichte hat. Folglich repräsentiert der erste Term auf der rechten Seite die Änderung von C auf einer Wegstrecke von ungefähr 30 cm, vermutlich ein unbedeutender Bruchteil von C . In gleicher Weise ist in dem zweiten Glied der Divisor sehr groß mit Ausschluß eines Bereiches von einem Kilometer um das Zentrum des Sternes¹⁾. Infolgedessen ist D ein sehr kleiner Bruchteil von C . In gleicher Weise finden wir, daß wegen (8) C ein sehr kleiner Bruchteil von B ist und daß wegen (7) B wiederum ein sehr kleiner Bruchteil von A ist. Wenn als Längeneinheit ein Wert gewählt wird, der vergleichbar ist mit dem Radius des Sternes, so daß A und $\frac{dA}{dr}$ im allgemeinen von derselben Größenordnung sind, so zeigen die Gleichungen, daß $A, B, C, D \dots$ von der Ordnung 1, $(k\rho)^{-1}$, $(k\rho)^{-2}$, $(k\rho)^{-3} \dots$ sind. Mit dieser Längeneinheit wird aber $k\rho$ von der Ordnung 10^{10} , so daß die relativen Größen von $A, B, C \dots$ von der Ordnung werden 1, 10^{-10} , 10^{-20} usw.

In diesem Beweis haben wir E vernachlässigt, aber dasselbe Argument ist anwendbar, wenn nur eine der harmonischen Funktionen von beliebiger Ordnung zu vernachlässigen ist. Die Frage, ob das System von Gleichungen befriedigt werden könnte durch eine Formel, in welcher die höheren Ordnungen der Kugelfunktionen nicht vernachlässigt werden können, braucht uns nicht zu beschäftigen. Denn solch eine Lösung würde nicht dem beinahe sphärischen Strom im Sterninnern entsprechen. Wie schon erwähnt, schließen wir die äußersten Schichten des Sternes aus, wo neue Bedingungen dadurch entstehen, daß A klein und von der Größenordnung von B wird.

Da $\frac{C}{r}$ und $\frac{dC}{dr}$ außerordentlich klein sind im Vergleich zu $\frac{dA}{dr}$, vernachlässigen wir sie in (7) und erhalten damit die fundamentale Gleichung des Strahlungsgleichgewichtes

$$\frac{dA}{dr} = -k\rho B. \quad (10)$$

¹⁾ Dieses führt zu keinem Fehler für die Annäherung im Zentrum. Im Zentrum ist nämlich der Strom symmetrisch und die Größen $B, C, D \dots$ verschwinden alle schneller als r .

Dies liefert B innerhalb eines Sternes mit einem Fehler, welcher im allgemeinen nicht eine Einheit in 10^{20} überschreitet, da dies das Verhältnis des vernachlässigten Terms zu dem noch berücksichtigten darstellt. Gleichung (6) läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (Br^2) = 3k\rho (\mu T^4 - A) + \frac{3}{4\pi} \varepsilon \rho. \quad (11)$$

Wir gehen nun dazu über, die Größen A und B zu interpretieren. Der Betrag an Strahlung, welcher im Einheitsvolumen enthalten ist, wird erhalten, indem man den Energiestrom $I \cdot d\omega$ durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit c dividiert (dies ist die Lichtgeschwindigkeit) und indem man über alle Werte von $d\omega$ integriert. Das Resultat ist:

$$\text{Dichte der Energiestrahlung} = \frac{4\pi A}{c}. \quad (12)$$

Betrachten wir den Betrag der Strahlung, welcher nach außen durch ein Flächenstück von Flächeninhalt l quer zum Radius strömt, und berücksichtigen wir, daß der Querschnitt des Strahles, der um einen bestimmten Winkel geneigt dieses Oberflächenstück durchsetzt, nicht proportional der Einheit, sondern proportional $\cos \Theta$ ist. Dann erhält man den Totalstrom nach außen, indem man $I(\Theta) d\omega \cos \Theta$ über die entsprechende Hemisphäre integriert. Der Nettostrom nach außen, d. h. der Überschuß der Strömung nach außen über die Strömungen nach innen wird gefunden, indem man $I(\Theta) d\omega \cdot \cos \Theta$ über die ganze Kugel integriert. Auf Grund der Gleichung (1) resultiert:

$$\text{Nettostromung nach außen} = \frac{4}{3} \pi B \quad (13)$$

für die Einheitsfläche oder $\frac{16}{3} \pi^2 B r^2$ über die Kugel vom Radius r .

Wir wollen uns merken, daß die Gleichungen (12) und (13) richtig bleiben, auch wenn $C, D \dots$ nicht vernachlässigt werden. Die angenäherten Beträge für die Strömung nach innen und außen sind $\pi A + \frac{2}{3} \pi B$, $\pi A - \frac{2}{3} \pi B$; aber in diesen Ausdrücken sind C und D vernachlässigt. Ziehen wir eine Kugelschale der Dicke dr in Betracht, so wird der Überschuß an Energiestromung nach außen gegenüber dem nach innen gleich:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{16}{3} \pi^2 B r^2 \right) dr.$$

In dem stationären Zustand muß dieser Betrag gleich der Energie sein, die innerhalb der Kugelschale erzeugt wird, d. h. gleich

$$4\pi r^2 dr \rho \varepsilon;$$

es resultiert folglich:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (Br^2) = \frac{3}{4\pi} \varepsilon \rho. \quad (14)$$

Aus der Gleichung (11) folgt, daß

$$A = \mu T^4 \quad (15)$$

ist. Dies ist in der Tat nach den Ausgangsannahmen beinahe selbstverständlich, da es praktisch nur die Stefansche Gleichung darstellt. Indessen unser Beweis zeigt, daß dieses Gesetz nicht umgestoßen wird, wenn — wie in unseren Fällen — die Energieströmung nicht isotrop ist. Die Relation, nach welcher Energiedichte und Temperatur der Materie im Gleichgewicht stehen, ist streng dieselbe für nicht isotrope und für isotrope Strahlung. Die Energiedichte bei der Temperatur T wird gewöhnlich angesetzt gleich

$$a T^4,$$

wo a die Konstante $7,06 \cdot 10^{-15}$ in CGS-Einheiten und Zentigraden ist. Auf Grund von (12) und (15) folgt die Gleichung:

$$a T^4 = \frac{4\pi A}{c} = \frac{4\pi \mu T^4}{c},$$

so daß

$$\mu = \frac{ac}{4\pi}$$

wird; folglich nimmt (10) die Gestalt an:

$$\frac{d(T^4)}{dr} = -\frac{4\pi k \rho B}{ac}, \quad (16)$$

welche den Nettowärmestrom nach außen mißt in Einheiten des Temperaturgradienten.

3. Gleichungen des mechanischen Gleichgewichtes. Wir werden finden, daß die Wirkung des Strahlungsdruckes bei den Riesensternen in keiner Weise vernachlässigt werden darf und daß er bei der Aufstellung der Bedingung des mechanischen Gleichgewichtes berücksichtigt werden muß. Diese Kraft entsteht dadurch, daß, wenn Materie Strahlungsenergie absorbiert, sie zur gleichen Zeit das Bewegungsmoment der Strahlung aufnimmt. Der Absorptionskoeffizient k mißt zugleich die aufgenommene Energie als auch das Moment der Strahlung.

Wir wollen eine Scheibe in Betracht ziehen, deren Oberfläche gleich der Flächeneinheit und deren Dicke gleich dr sei, und wollen einen Betrag an Strahlungsenergie I betrachten, welcher unter einem Winkel Θ zu der Normale diese Scheibe passiert. Die Weglänge innerhalb der Scheibe ist $dr \cdot \sec \Theta$. Folglich wird der Betrag $I \cdot k \rho dr \sec \Theta$ absorbiert. Das übertragene Impulsmoment ist (entsprechend der elektromagnetischen Theorie) $1/c$ der Energie, so daß die Scheibe $I k \rho dr \sec \Theta / c$ an Bewegungsmoment absorbiert. Indem

wir den Vektor \odot einen Kegelmantel rings um die Normale beschreiben lassen, resultiert als Impulsmoment, das in Richtung der Außennormalen absorbiert wird, die Größe

$$I \cdot k \cdot \rho \cdot dr/c,$$

welche von dem Betrag der Strahlungsenergie, aber nicht von der Richtung abhängt, in der die Scheibe von der Strahlung durchsetzt wird.

Da die Energieströmung nach außen gleich $\pi A + \frac{2}{3} \pi B$ und nach innen $\pi A - \frac{2}{3} \pi B$ ist, so absorbiert die Scheibe in der Zeiteinheit $(\pi A + \frac{2}{3} \pi B) \cdot k \rho dr/c$ Einheiten des Bewegungsmoments nach außen und $(\pi A - \frac{2}{3} \pi B) k \rho dr/c$ des Bewegungsmoments nach innen. Infolgedessen gewinnt sie an Bewegungsmoment nach außen:

$$\frac{4}{3} \pi B k \rho dr/c$$

in der Zeiteinheit, d. h. sie erfährt einen Impuls nach außen von dieser Größe. Ein einfacherer Ausdruck kann abgeleitet werden, indem man für B den Betrag aus Gleichung (16) einsetzt, und man erhält für die Kraft den Ausdruck:

$$- \frac{1}{3} a d(T^4). \quad (17)$$

Dasselbe Resultat kann folgendermaßen erhalten werden: Es ist wohl bekannt, daß der Strahlungsdruck gleich $\frac{1}{3}$ der Energiedichte ist, d. h. die Strahlung trägt $\frac{1}{3} a T^4$ an normaler Bewegungsgröße pro Quadratcentimeter und Sekunde durch ein Flächenelement. Die Gl. (17) bringt einfach die Differenz der Beträge der Bewegungsgröße der Strahlung zwischen dem Ein- und Austritt an den beiden Flächen der Scheibe zum Ausdruck. Dieses Impulsmoment wird in gewisser Zeit auf die in der Scheibe enthaltene Materie übertragen, da sie sich nicht im Äther anhäufen kann¹⁾. Die Zusatzkraft (17) muß in die gewöhnliche hydrostatische Gleichung eingefügt werden, welche dann lautet:

$$dp = -g \rho dr - \frac{1}{3} a d(T^4).$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d}{dr} \left(p + \frac{1}{3} a T^4 \right) = -g \rho. \quad (18)$$

Indem wir dr zwischen (16) und (18) eliminieren, erhalten wir:

$$d \left(p + \frac{1}{3} a T^4 \right) = \frac{ac}{4\pi k B} d(T^4). \quad (19)$$

Es sei bemerkt, daß $p + \frac{1}{3} a T^4$ den Gesamtdruck darstellt, d. h. die Summe von Gasdruck und Strahlungsdruck.

¹⁾ Diese Übereinstimmung in den zwei Methoden, die Bewegungskraft, die auf die Scheibe ausgeübt wird, zu berechnen, gibt uns einen sehr einfachen Beweis von der Richtigkeit der fundamentalen Gleichung (16). Die Vernachlässigung besteht darin, daß der Strahlungsdruck als isotrop aufgefaßt wird, was nicht streng richtig wäre, wenn nicht C vernachlässigt werden dürfte.

4. Die Erzeugung von Energie in einem Stern. Während die Entwicklung eines Sternes fortschreitet, muß sich sein Volumen langsam verändern, vermutlich infolge Kontraktion. Infolgedessen weichen die Bedingungen ein wenig vom stationären Zustand ab, der bisher allein vorausgesetzt wurde. Aber es ist klar, daß das Problem durch diese außerordentlich langsame Veränderung nicht wesentlich beeinflußt wird, und wir können die Bedingungen so ansetzen, als wäre der Zustand stationär, wenn wir nur die Glieder einführen, die die Energie zum Ausdruck bringen, die in jedem Volumenelement bei der Kontraktion frei wird. Diese freiwerdende Energie ist nicht die gesamte Gravitationsenergie, die bei der Kontraktion umgewandelt wird, da ein Teil dazu dient, die Temperatursteigerung zu erzeugen, die die Kontraktion begleitet. Dieser Überschuß oder auch möglicherweise dieses Defizit steht als Strahlung nach außen zur Verfügung, und wir werden es berücksichtigen, indem wir es in die Größe ϵ einbegreifen, zugleich mit der Energie, die aus dem Innern des Atoms durch gewisse Prozesse frei wird.

Nach der Helmholtzschen Theorie ist die freiwerdende Energie ϵ fast ausschließlich auf Kontraktion zurückzuführen. Ich glaube aber, die Auffassung faßt immer mehr Fuß, daß die Helmholtzsche Theorie nicht aufrecht erhalten werden kann und zu einer Zeitskala der Entwicklung führt, die im Widerspruch mit Beobachtungstatsachen verschiedenster Art steht, astronomischer, physikalischer und biologischer. Ich persönlich lehne die Helmholtzsche Theorie ab und glaube, daß die Energie ϵ ausschließlich dem Atominnern entspringt, und der Teil, der von der Kontraktion herrührt, verschwindend klein ist. Es ist jedoch für uns nicht notwendig, uns definitiv für einen bestimmten Gesichtspunkt zu entscheiden, und wir werden einfach die Quelle der Energie als unbekannt betrachten.

Wir wissen nicht, wie das Maß der Energieerzeugung in den verschiedenen Teilen des Sternes variiert, so daß ϵ eine unbekannte Funktion von r ist. Infolgedessen läßt die Gleichung (14) zur Bestimmung von B diese Größe als unbekannte Funktion von r übrig. Wir müssen überlegen, wie die Schwierigkeit zu überwinden ist, die daraus resultiert, daß uns dieses Datum des Problems unbekannt ist.

Es sei M die Masse des Sternes und L der Betrag der Energie, der von dem Stern pro Sekunde emittiert wird. Es sei ferner Q der durchschnittliche Wert der pro Masseneinheit im ganzen Stern erzeugten Energie (Durchschnittswert von ϵ), so daß

$$Q = L/M \quad (20)$$

ist. Wir setzen den durchschnittlichen Wert der Energieerzeugung pro Masseneinheit im Innern einer Kugel vom Radius r gleich

$$\eta Q,$$

so daß $\eta = 1$ ist an der Oberfläche und nach einem unbekannten Gesetz im Innern variiert. Wir können ohne viel Unsicherheit annehmen, daß η nach innen wächst, da wohl kaum Zweifel darüber bestehen können, daß Energie (ob durch Kontraktion oder ob durch inneratomige Prozesse erzeugt) in größerem Betrage frei wird, wenn die Temperatur steigt¹⁾.

Wenn M_r die Masse innerhalb einer Kugel vom Radius r bedeutet, so folgt aus (13):

$$\frac{16}{3} \pi^2 B r^2 = M_r \eta Q,$$

andererseits gilt:

$$g r^2 = G M_r,$$

wo G die Gravitationskonstante bedeutet. Folglich ist

$$\frac{g}{4\pi B} = \frac{4\pi}{3} \frac{G}{\eta Q}$$

und (19) liefert

$$d\left(p + \frac{1}{3} a T^4\right) = \frac{4\pi}{3} \frac{a c G}{Q} \cdot \frac{1}{\eta k} d(T^4). \quad (21)$$

Ich will an dieser Stelle eine Abschweifung machen, um ein Resultat von beträchtlichem physikalischen Interesse abzuleiten. Ich bin im Begriff, gewisse nur angenähert zulässige Annahmen einzuführen, und es erscheint wünschenswert, bevor wir diese machen, ein Resultat streng zu folgern, das diese Vernachlässigungen nicht enthält. Es sei

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{T^4} \int_0^{T^4} \frac{1}{k} d(T^4),$$

so daß k_0 , welches eine Funktion von T ist, einen harmonischen Mittelwert von k darstellt, und zwar in solcher Weise gebildet, daß den höheren Temperaturen ein überwiegend großes Gewicht gegeben wird. Wenn der Absorptionskoeffizient k stetig mit der Temperatur wechselt, wird k_0 dieselbe Wertfolge durchlaufen, jedoch mit einer leichten Verzögerung. Wenn Wellenberge und Täler in der Kurve sich zeigen, die k und T miteinander verknüpft, so werden diese in der Kurve ausgeglättet erscheinen, die k_0 und T verknüpft. Infolge-

¹⁾ Für einen Stern, der sich gleichförmig kontrahiert, ist die freiwerdende Energie in jedem Element proportional der in jedem Element enthaltenen Energie, so daß ϵ parallel zu T verläuft.

dessen werden Resultate, die wir über die Schwankungen der Werte von k_0 ableiten, mit gewisser Reserve auch als richtig für k gelten können.

Da η nicht kleiner als 1 ist, liefert (21)

$$d\left(p + \frac{1}{3} a T^4\right) < \frac{4\pi}{3} \frac{acG}{Q} \cdot \frac{1}{k} d(T^4),$$

folglich, wenn man integriert:

$$p + \frac{1}{3} a T^4 < \frac{4\pi}{3} \frac{acG}{Q} \frac{T^4}{k_0}.$$

Da p nicht negativ sein kann, so erhält man

$$k_0 < \frac{4\pi cG}{Q}. \quad (21a)$$

Wenn wir aber auf Grund von Beobachtungen den Wert für Q für irgend einen Stern finden können, erhalten wir einen oberen Grenzwert von k_0 für irgend eine Temperatur innerhalb des Sternes, und dieser Grenzwert wird praktisch ein oberer Grenzwert von k für alle Temperaturen sein bis zu einer Temperatur, die nicht viel niedriger ist als das Maximum innerhalb des Sternes.

Betrachten wir z. B. den Stern Sirius. Seine absolute visuelle Helligkeit ist $+1^m,3$ und seine absolute bolometrische Helligkeit ist $+0^m,9$, also $4^m,2$ Größenklassen heller als die Sonne. Seine Masse ist 2,4 mal die der Sonne. Diese Werte liefern

$$L = 1,82 \cdot 10^{35} \text{ erg. sec}^{-1}, \quad M = 4,6 \cdot 10^{33} \text{ gm},$$

so daß

$$Q = 40 \text{ erg/gm sec}$$

wird; also ist $4\pi cG = 25\,100 \text{ CGS}$, und

$$k < 630 \text{ CGS}$$

für alle Temperaturen bis nahe an das Maximum innerhalb Sirius.

Wir haben bis zu diesem Punkte noch nicht die Zustandsgleichung für ein absolutes Gas eingeführt, so daß die Anwendung auf Sirius zulässig ist, obwohl er ein relativ dichter Stern ist. Aber eine bessere und brauchbarere Grenze würden wir erhalten, wenn wir einen gasförmigen Stern betrachteten, insbesondere einen von großer Masse. Zurzeit stehen aber nicht genügend zuverlässige Beobachtungsdaten für einen solchen Stern zur Verfügung, es ist jedoch zu hoffen, daß dies in naher Zukunft der Fall sein wird. Die obere Grenze 630 ist niedrig genug, um von Interesse zu sein, da Absorptionskoeffizienten von dieser Größenordnung im Laboratorium für kurzweilige Strahlung beobachtet worden sind. Wir werden später finden, daß der aktuelle Wert von k im Innern eines Sternes etwa gleich 23 zu

sein scheint, aber dieser Wert hängt von gewissen approximativen Annahmen ab, während die hier benutzte Methode, einen oberen Grenzwert abzuleiten, absolut streng ist.

Der physikalische Grund, warum k_0 im Innern von Sirius den Wert von 630 nicht überschreiten kann, ist der, daß wenn die Absorption noch stärker wäre, die Strahlung sich stauen würde und deshalb die äußeren Partien des Sternes infolge des Druckes, den diese Strahlung ausübte, auseinandergetrieben würden.

Gehen wir zu Gleichung (21) zurück; wenn k und μ im Innern des Sternes konstant wären, würden wir durch Integration erhalten:

$$p + \frac{1}{3} a T^4 = \frac{4 \pi c G}{k Q} \cdot \frac{1}{3} a T^4. \quad (22)$$

Die Integrationskonstante kann vernachlässigt werden, da T^4 an der Oberfläche klein ist im Verhältnis zu dem Werte im Innern. Wir werden (22) als eine Annäherung auffassen, deren Berechtigung wir jetzt diskutieren wollen.

Ich glaube nicht, daß die Hypothese $\eta = \text{const} = 1$ vermutlich streng erfüllt sein wird. In Wahrheit, wie schon gesagt, ist es so gut wie sicher, daß η zunehmen wird, wenn wir ins Innere des Sternes gehen. Die Annahme $\eta = \text{const}$ entspricht der Annahme $\varepsilon = \text{const}$ innerhalb des Sternes; aber wir haben es hier nicht mit einer Annahme, sondern einer Approximation zu tun. Und wenn man sie in der Form $\varepsilon = \text{const}$ ansetzt, bedeutet es eine sehr irreführende Art, den Charakter der Approximation wiederzugeben. Denn sehr große Änderungen von ε führen zu ganz geringfügigen Änderungen von η .

Man nehme z. B. an, der Betrag der Energieerzeugung sei proportional der Temperatur (dies würde ungefähr der Fall sein, wenn die Energie vollkommen aus der Kontraktion herrührte). Die Grenzen der Temperatur mögen z. B. zwischen 5000° und 5000000° liegen, ihnen entsprechen dann Werte von ε im Verhältnis von 1:1000. Auf den ersten Blick erscheint es absurd, anzunehmen, daß ε noch als eine Konstante in einem solchen Falle angenommen werden kann. Aber ich werde später zeigen (§ 7), daß mit dieser Gesetzmäßigkeit η nur von 1 an der Oberfläche auf den Wert 1,7 im Zentrum anwächst, und es ist klar, daß nicht viel dadurch verfälscht werden kann, daß wir in (21) η als eine Konstante betrachten. Dies ist nur eine Illustration der Verhältnisse, und es wäre möglich, noch extremere Gesetze der Variation von ε zu betrachten, für welche der Wechsel in η nicht länger mehr vernachlässigt werden könnte. Aber diese Illustration zeigt, daß die Variation von ε innerhalb des Sternes unsere Rechnungen nur mäßig beeinflusst und daß unsere Unkenntnis der

genauen Art der Verteilung der frei werdenden Energie uns wahrscheinlich nicht verhindern wird, eine Lösung zu erhalten, die den wahren Verhältnissen nahe kommt. Wir brauchen nicht allzu viele Gedanken über die kleinen Veränderungen von η verlieren, solange wir andere Faktoren in Betracht zu ziehen haben, welche weit empfindlicher sind.

Man erkennt aus Gleichung (21), daß eine Variation von k genau denselben Effekt hat wie eine Variation von η . A priori würde man eine sehr starke Änderung von k zwischen den Temperaturgrenzen im Stern erwarten, da die zu absorbierende Strahlung zwischen den Wellenlängen sichtbaren Lichtes an den Grenzen und weichen X-Strahlen bei den hohen Temperaturen im Innern variiert. Ich war überrascht, zu finden, daß Kritiken, wie solche von J. H. Jeans, Bedenken gegen meine approximative Behandlung der Größe η erheben, während sie selbst die viel zweifelhaftere Approximation anwenden, daß $k = \text{const}$ sei. Sie scheinen mir den Nachdruck auf eine falsche Quelle der Unsicherheit zu legen, und ich sehe nicht ein, daß der Versuch von Jeans¹⁾, die Annahme über η zu vermeiden, während $k = \text{const}$ vorausgesetzt wird, irgend einen Gewinn bedeutet (sogar wenn seine Theorie zulässig wäre). Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Voraussetzung $k = \text{const}$ eine bessere Annäherung darstellt als $\eta \cdot k = \text{const}$.

Da wir nicht voraussagen können, ob k im Innern zu- oder abnehmen wird, ist es der natürliche Weg, eine Lösung für $k = \text{const}$ als vorläufigen Schritt zu suchen. Man kann hoffen, daß ein Vergleich dieser Resultate mit der Beobachtung den Hinweis auf eine bessere Annäherung erbringen wird, falls sie nötig sein sollte. Wir werden finden, daß dieser Vergleich zu dem nicht vor auszusehenden Schluß führt, daß die Hypothese $k = \text{const}$ den wahren Verhältnissen überraschend nahe kommt.

Um zusammenzufassen, die Rechtfertigung für die Annahme $k \cdot \eta = \text{const}$ in (21) beruht in zwei verschiedenen Gründen. Wir nehmen $\eta = \text{const}$, weil es eine vernünftige nahe Approximation für einen weiten Spielraum von Annahmen über die Energieerzeugung darstellt und es unwahrscheinlich ist, daß das wahre Gesetz außerhalb dieser Grenze liegen wird. Wir setzen $k = \text{const}$ primär als einen rein heuristischen Ansatz, und erst der Vergleich der Resultate mit den Beobachtungen zeigt (zu unserer Überraschung), daß dieser Ansatz tatsächlich den wahren Verhältnissen sehr nahe kommt.

¹⁾ Monthly Notices R. A. S. 78, 36.

Es bestehen keine ernsthaften Schwierigkeiten, mit Hilfe mechanischer Quadraturen eine solche Lösung abzuleiten, bei welcher $k\eta$ nach irgend einem Gesetz veränderlich angenommen wird. In Wahrheit beruht der Vorteil der Annahme $k\eta = \text{const}$ nicht so sehr darin, daß es die Rechnungen vereinfacht, als darin, daß es schwierige Rechnungen in diesem Falle direkt aus den Emdenschen Untersuchungen zu entnehmen gestattet. J. H. Jeans¹⁾ scheint zu glauben, daß der Fall $k\eta = \text{const}$ zu einer singulären Lösung führe, daß kein stetiger Übergang zu der Lösung bestehe, wenn $k\eta$ schwach veränderlich angenommen wird, und daß es „die Möglichkeit ausschließe, irgendwelche Information über die Emission von Strahlung zu erhalten“. Dies ist ein irrtümlicher Glaube. Derselbe Modus der Rechnung kann in allen Fällen verfolgt werden und es besteht keine Unstetigkeit.

5. Lösung der Gleichungen für Riesensterne. Wir setzen

$$\frac{kQ}{4\pi c \cdot G} = 1 - \beta. \quad (23)$$

Außerdem bezeichne P den gesamten Druck (Gasdruck + Strahlungsdruck), so daß

$$P = p + \frac{1}{3} a T^4,$$

dann liefert (22)

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{3} a T^4 &= (1 - \beta) P, \\ p &= \beta P. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die Größe β hat eine wichtige physikalische Bedeutung. Der gesamte Druck setzt sich zusammen aus dem Gasdruck und dem Strahlungsdruck in dem Verhältnis $\beta:1-\beta$. Man sieht aber, daß $(1-\beta)$ den Teil des Gewichtes eines jeden Elementes darstellt, dem durch den nach außen gerichteten Strahlungsdruck das Gleichgewicht gehalten wird. Nur unter der vereinfachenden Voraussetzung $k\eta = \text{const}$ ist übrigens das Verhältnis von Gasdruck zum Strahlungsdruck ein konstantes für alle Elemente des Sternes.

Bis jetzt gelten unsere Gleichungen für Sterne sowohl von hoher Dichte als auch für solche, die gasförmig sind. Wir führen jetzt die Zustandsgleichung für ein vollkommenes Gas ein:

$$p = \frac{\mathfrak{R}}{m} \rho T, \quad (25)$$

in der m das Molekulargewicht in Einheiten des Wasserstoffatoms mißt und \mathfrak{R} die universelle Gaskonstante $8,29 \cdot 10^7$ darstellt.

¹⁾ Montly Notices R. A. S. 79, 320.

Aus (24) und (25) folgt:

$$\left. \begin{aligned} P &= \frac{1}{3} \frac{a}{1-\beta} T^4, \\ P &= \frac{\Re \varrho}{\beta m} T. \end{aligned} \right\} \quad (25a)$$

Indem man T eliminiert, erhält man $P = \kappa \cdot \varrho^{4/3}$, wo

$$\kappa = \left(\frac{3 \Re^4 (1-\beta)}{a m^4 \beta^4} \right)^{1/3}. \quad (26)$$

Die hydrostatische Gleichung (18) kann geschrieben werden

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP}{dr} &= -gp, \\ P &= \kappa \varrho^{4/3} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

dies zusammen mit der Gleichung

reicht aus, um die Verteilung von Druck und Dichte im Innern des Sternes zu berechnen.

Wenn die Lösung für einen Stern der Masse 1, des Radius 1 und des Molekulargewichts 1 abgeleitet ist, so wird man eine homologe Lösung für einen Stern der Masse M , des Radius R und des Molekulargewichts m erhalten, indem man jede Variable mit einem geeigneten Faktor multipliziert, und zwar:

$$\begin{array}{lll} \text{alle Längen mit } R, & & \\ \text{„ Massen „ } M, & & \\ \text{dann muß } \varrho \text{ multipliziert werden „ } MR^{-3} & & \\ \text{und } g \text{ „ „ „ } MR^{-2}. & & \end{array}$$

Ferner auf Grund der ersten Gleichung (27) muß P multipliziert werden mit dem Faktor $M^2 \cdot R^{-4}$ und auf Grund der zweiten Gleichung (27) κ multipliziert werden mit $M^2 \cdot R^{-4} : (MR^{-3})^{4/3}$, *ie* mit $M^{2/3}$.

Dann muß auf Grund von (26) $\frac{1-\beta}{\beta^4}$ multipliziert werden mit $M^2 \cdot m^4$.

Entsprechend erhalten wir, wie auch M , R , m variiert werden:

$$\frac{1-\beta}{\beta^4} = \text{const} \times M^2 m^4,$$

d. h. eine Gleichung vierten Grades zur Bestimmung von β .

Die Konstante kann nur erhalten werden, indem man ausführliche Quadraturen für einen speziellen Stern durchführt; aber man wird bemerken, daß die Gleichungen (27) mit denjenigen identisch sind, die in der Theorie einer Gaskugel im adiabatischen Gleichgewicht auftreten, wenn das Verhältnis der spezifischen Wärme gleich $4/3$ ist. In diesem Zusammenhange ist ihre Lösung vollständig von R. Emden

ausgearbeitet worden (Gaskugeln, S. 80, Tabelle 7, Beispiel D). Wir können natürlich die numerische Lösung seiner Gleichungen heranziehen, obwohl wir uns nicht auf den Boden seiner Theorie des konvektiven Gleichgewichts stellen, welche in seiner Diskussion zu diesen Gleichungen hinführt. Für das Zentrum der Sonne¹⁾ gibt Emden (Beispiel D, S. 101)

$$\varrho = 74,94, \quad P = 1,186 \cdot 10^{17}.$$

Es folgt dann aus (27)

$$\kappa = 3,754 \cdot 10^{14}.$$

Indem wir diesen Wert in (26) einsetzen, erhalten wir in Verbindung mit $a = 7,06 \cdot 10^{-15}$ sowie $\mathfrak{R} = 8,29 \cdot 10^7$,

$$\frac{1 - \beta}{m^4 \beta^4} = 0,0026.$$

Es ist also, wenn wir die Sonnenmasse als Masseneinheit wählen, die gesuchte Integrationskonstante gleich 0,0026. Wir gewinnen folglich die Gleichung:

$$1 - \beta = 0,0026 \cdot M^2 \cdot m^4 \cdot \beta^4 \quad (28)$$

und gelangen damit zu dem wichtigen Resultat, daß β nur von der Masse und dem Molekulargewicht abhängt, dagegen nicht von dem Radius und der Dichte des Sternes. Außerdem ist es unabhängig von dem Absorptionskoeffizienten k .

Aus (20) und (23) erhalten wir als Wert der Energiestrahlung des Sternes in der Zeiteinheit

$$L = \frac{4 \pi c G}{k} M (1 - \beta). \quad (29)$$

In dieser Gleichung tritt die Dichte des Sternes nicht auf. Sie kann höchstens den Betrag der Energiestrahlung indirekt beeinflussen, und zwar durch ihren Einfluß auf k . Wenn k für alle Sterne denselben Wert hat, erhalten wir damit das Resultat:

Die gesamte Strahlung eines Riesensternes ist ausschließlich eine Funktion seiner Masse und bleibt unbeeinflusst durch Änderungen der Dichte des Sternes im Verlauf seiner Entwicklung.

Wenn k keine Konstante ist, variiert die Strahlung im umgekehrten Verhältnis wie k .

¹⁾ Die Sonne muß in Wahrheit beträchtlich von einem vollkommenen Gas abweichen. Aber die theoretische „Sonne“ in Emdens Berechnung ist eine vollkommene Gaskugel, so daß seine Resultate unmittelbar auf unsere Fälle anwendbar sind. Man beachte, daß bei der Beziehung unserer entsprechenden Gleichungen aufeinander sein p unserem P entspricht.

Dieses Resultat entspricht offenbar der wohlbekannten Tatsache, daß die Riesensterne in erster Annäherung dieselbe absolute Helligkeit in allen Spektralklassen haben. Es ist schwer, zurzeit zu sagen, wie weit diese Gleichförmigkeit wirklich gilt. Die Sterne vom Typus *M* scheinen zwar mindestens im Mittel eine Größenklasse schwächer zu sein, und es scheinen sich Anzeichen eines Anwachsens der Helligkeit für den Typus *B* und vielleicht noch für den Typus *A* zu zeigen. Beide Abweichungen haben aber den Sinn, wie er zu erwarten ist: nämlich, wenn der Typus *M* dieselbe bolometrische Helligkeit hätte wie Typus *G*, so wäre seine visuelle Helligkeit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Größenklassen niedriger, entsprechend der „Röte“ seines Lichtes. Es ist ferner bekannt, daß die Sterne vom Typus *B* im Mittel massiger sind als die anderen Typen, und dies bedingt ihre größere Absoluthelligkeit, entsprechend der Gleichung [29]¹⁾. Indem man also sowohl die Reduktion auf bolometrische Helligkeiten als auch die durchschnittlich größere Masse der heißeren Spektraltypen berücksichtigt, können, wie mir scheint, die Abweichungen von dem Gesetz der Gleichheit der absoluten bolometrischen Helligkeit für alle Spektraltypen im Zustand der Riesensterne nur sehr geringfügig sein. Vermutlich werden wir die Unsicherheit der Beobachtungsdaten genügend in Rechnung gezogen haben, wenn wir Abweichungen von $1\frac{1}{2}$ Größenklassen zulassen oder ein Verhältnis der Strahlung von 4:1. Es folgt dann, daß k für diese Sterne nicht mehr als im Verhältnis 1:4 schwanken kann. Wahrscheinlich ist die Schwankung bedeutend geringer.

Nun sind die Sterne vom Typus *A* im Durchschnitt 12mal so heiß als die Sterne vom Typus *M*. Wir haben also einen direkten Hinweis aus der Beobachtung, daß eine 12fache Zunahme der Temperatur der Sternmaterie nur eine geringe, wenn überhaupt eine Änderung in dem Absorptionskoeffizienten hervorruft; die Beträge für k liegen sicherlich innerhalb von Grenzwerten, die nicht mehr als im Verhältnis 4:1 schwanken. Ich schließe daraus, daß bei einer Temperatur, die über einer Million von Graden liegt, k nicht schneller variiert als $T^{1/2}$ oder $T^{-1/2}$.

Dieses Resultat der angenäherten Konstanz von k von einem Sterne zum anderen hat eine große Bedeutung für unsere anfangs als Annäherung betrachtete Annahme, daß innerhalb desselben Sternes k

¹⁾ Die erwartete Zunahme der Helligkeit, die durch die größere Masse bedingt ist, wird zum Teil durch eine Abnahme paralysiert, die von der beträchtlichen Dichte der *B*-Sterne herrührt, welche nicht mehr streng in dem Zustande eines vollkommenen Gases sich befinden.

konstant für verschiedene Regionen ist. Es zeigt, daß unsere Annahme viel genauer war, als von Anfang an vorausgesagt werden konnte. Die Prüfung an der Erfahrung entscheidet aber nicht, ob die Änderung von k eine Zunahme oder eine Abnahme mit der Temperatur ist, und infolgedessen sind wir zurzeit nicht in der Lage, unsere Ausgangshypothese, $k = \text{konstant}$, zu verbessern.

Ich definiere nun die effektive Temperatur eines Sternes als die Temperatur desjenigen schwarzen Körpers, welcher denselben Betrag an Wärmestrahlung pro Flächen- und Zeiteinheit emittiert¹⁾. Wenn T_0 die effektive Temperatur darstellt, so ist der Betrag der emittierten Strahlung pro Flächen- und Zeiteinheit nach der Thermodynamik

$$\frac{1}{4} a \cdot c T_0^4,$$

folglich für einen Stern vom Radius R

$$L = 4 \pi R^2 \cdot \frac{1}{4} a c T_0^4.$$

Wir erhalten dann auf Grund von (29) die Gleichung:

$$T_0^4 = 4 \frac{G M}{R^2} \frac{1 - \beta}{a \cdot k} = 4 g_0 \frac{(1 - \beta)}{a \cdot k}, \quad (30)$$

in der g_0 den Wert von g an der Oberfläche bezeichnet.

Um zu erfahren, wie die effektive Temperatur mit der Masse und mittleren Dichte ϱ_m variiert, haben wir

$$\frac{M}{R^2} \sim M^{1/3} \varrho_m^{2/3},$$

folglich

$$T_0 \sim \varrho_m^{1/6} \{M^{1/12} (1 - \beta)^{1/4}\}, \quad (30a)$$

d. h. für Riesensterne derselben Masse variiert die effektive Temperatur wie die sechste Wurzel aus der Dichte.

Vor diesen theoretischen Untersuchungen hat schon H. N. Russell folgende Werte für die mittlere Dichte der Riesensterne von verschiedenem Spektraltyp in Einheiten der mittleren Dichte der Sonne abgeschätzt, und zwar: — Typus A: 1/10, G: 1/350, K: 1/2800, M: 1/25000. Die obige Gesetzmäßigkeit führt dann zu folgenden effektiven Temperaturen: Typus A: 10800°, G: 6000°, K: 4250°, M: 2950°. Diese Werte stimmen sehr nahe mit den Temperaturen überein, die gewöhnlich für diese Typen angenommen werden. Es soll noch bemerkt werden, daß, obwohl die effektive Temperatur wie die

¹⁾ Eine andere Möglichkeit wäre, die effektive Temperatur mit Bezug auf die Wellenlänge größter Intensität nach Wiens Verschiebungsgesetz zu definieren; für die Sonne würde sich 6230° an Stelle von 5860° nach meiner Definition ergeben und vermutlich würden entsprechende Differenzen auch für andere Sterne in Erscheinung treten.

sechste Wurzel aus der Dichte variiert, die Temperaturen in homologen Punkten wie die dritte Wurzel aus den Dichten variieren. Dieser scheinbare Widerspruch tritt zutage, weil die Photosphären der Sterne verschiedener Dichte nicht homologen Punkten entsprechen.

6. Das Molekulargewicht. Um numerische Werte für β zu erlangen, bedarf man der Kenntnis des mittleren Molekulargewichts der Materie im Sterne. Meine ersten Rechnungen in dieser Theorie wurden unter der Annahme $m = 54$ ausgeführt (entsprechend dem Molekulargewicht des einatomigen Eisendampfes). Ich wurde jedoch von Newall, Jeans und Lindemann unabhängig darauf hingewiesen, daß aller Voraussicht nach bei den hohen Temperaturen im Innern der Sterne eine starke Ionisation stattgefunden hat, indem zahlreiche Elektronen vom Atom abgesprengt sind, und da diese alle als unabhängige Moleküle bei der Berechnung des mittleren Molekulargewichts zu rechnen sind, so würde dieses stark herabgesetzt. Besonders Mr. Jeans hat mich davon überzeugt, daß dies wahrscheinlich ist. Da ich schon Resultate für den zu hohen Wert von m abgeleitet hatte, wünschte ich die wahre Lösung auch von der anderen Seite abzugrenzen und erwog entsprechend, welches wohl der niedrigstmögliche Wert von m sein könnte.

Es sei A das Atomgewicht und N die Ordnungszahl eines Elementes. Wenn die Ionisation vollständig ist, so daß alle Elektronen abgesprengt sind, verteilt sich die Masse A über $N + 1$, voneinander unabhängig frei bewegliche Teilchen, so daß der Mittelwert von m [welcher in die Gasgleichung (25) eingeht] $A/(N + 1)$ ist. Es ist wohl bekannt, daß $A/(N + 1)$ ungefähr gleich 2 für alle Elemente ist, mit Ausnahme des merkwürdigen Falles des Wasserstoffs.

Die Ionisation ist vermutlich unvollständig; aber das Zurückbleiben einiger weniger Elektronen bedeutet nur eine geringfügige Zunahme von m , so daß Eisen ($N = 26$) 8 Elektronen zurückbehalten und Gold ($N = 79$) 14 Elektronen behalten kann, ohne daß m den Wert 3 übersteigt. Durch einen Zufall wurden meine ausgedehnten Rechnungen für $m = 2\sqrt{2}$ durchgeführt an Stelle von 2. Dies ist nun eher ein Vorteil, da dieser Wert vermutlich der Wahrheit näher liegt. Ich habe den Eindruck, daß die beste Übereinstimmung mit der Beobachtung erreicht würde, wenn man m etwa zwischen 3,5 oder 4,5 ansetzte, entsprechend einer noch geringeren Ionisation. Dies finde ich durch eine thermodynamische Diskussion der Ionisationsbedingungen bei den Drucken und Temperaturen, die in Frage kommen, wie sie Eggert durchgeführt hat, auch bestätigt (Phys. ZS. 1919, S. 570).

Es ist ein sehr glücklicher Umstand, daß wir auf diese Weise in der Lage sind, den Wert von m innerhalb relativ enger Grenzen einzuschließen, ohne daß wir irgend eine Hypothese über die Zusammensetzung der Sterne machen.

Indem ich die Gleichung vierten Grades (28) auflöse, erhalte ich die folgende Werttafel für $(1 - \beta)$ für verschiedene Massen und für drei verschiedene Werte des Molekulargewichts.

Tabelle 1. Werte für $(1 - \beta)$.

M (Sonne = 1)	$m = 2,8$	$m = 4$	$m = 54$
0,5	0,036	0,106	0,920
1,0	0,106	0,232	0,943
1,5	0,174	0,320	0,953
3,0	0,320	0,471	0,967
4,5	0,409	0,561	0,973
6,5	0,487	0,615	—
9,0	0,561	0,667	—
13,0	0,615	0,717	—
50,0	0,791	0,850	—

Die letzte Kolumne ist von besonderem Interesse. Das Gewicht jeder Schicht in dem Stern wird zum Teil von der Kraft des Gasdrucks, zum Teil durch den Strahlungsdruck aufgenommen. Wir haben gesehen, daß diese in dem Verhältnis $\beta : 1 - \beta$ stehen, so daß $1 - \beta$ den Bruchteil des Gewichts repräsentiert, der vom Strahlungsdruck aufgenommen wird. Ich glaube, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß ein Stern, in welchem bis $\frac{9}{10}$ der Gravitation durch den Strahlungsdruck aufgehoben wird, noch genügenden Zusammenhang hat, es sei denn vielleicht unter besonders ruhigen Verhältnissen. Es ist mir nicht gelungen, die Veränderungen dieser Theorie auszuarbeiten, die aus einer Berücksichtigung der Rotation des Sternes hervorgehen würden, aber es liegt sehr nahe, zu erwarten, daß der Strahlungsdruck neben der Rotation die Instabilität befördern wird. Ich glaube sogar, daß die bisherigen Untersuchungen über die Bedingungen einer Bifurkation der Sterne infolge ihrer Rotation nicht in enger Beziehung zu den wirklichen Verhältnissen stehen können, solange der Strahlungsdruck in ihnen vernachlässigt wird. Wenn dieser Gesichtspunkt richtig ist, folgt, daß hohes Molekulargewicht unmöglich ist, und wir erhalten eine Bestätigung unserer Annahme, daß die Atome im Innern des Sternes in hohem Grade ionisiert sind.

Die Massen der Sterne, die bisher auf Grund von Beobachtungen abgeleitet worden sind, liegen innerhalb eines engen Bereiches; und zwischen den Grenzen 0,5 und 13,0 Sonnenmassen würden mit einigen

wenigen Ausnahmen alle Werte liegen. Indem wir die Werte der Kolumne $m = 4$ betrachten, welche vermutlich der Wahrheit am nächsten sind, sehen wir, daß in der ersten Zeile der Strahlungsdruck etwa $\frac{1}{10}$ der Gravitation ausmacht, so daß er gerade anfängt, einen merklichen Einfluß auf das Gleichgewicht auszuüben. Bei der Masse 13,5 ist er schon auf $\frac{7}{10}$ der Gravitation gestiegen und würde vermutlich Instabilität hervorrufen. Aller Voraussicht nach ist dies der Schlüssel zu der Tatsache der Gleichheit der Sternmassen. Die größeren Massen in unserer Tabelle könnten höchstens bestehen, ohne sich aufzulösen, wenn sie ganz besonderen Bedingungen der Symmetrie und der Ruhe unterlägen. Im allgemeinen würden sie sich teilen und zerfallen. Analog dem Wirken der Zentrifugalkräfte bei einer rotierenden Flüssigkeitsmasse müssen wir erwarten, daß eine noch größere Gefahr des Zerfallens für die Sternmasse besteht, wenn $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der Gravitationswirkung durch den Strahlungsdruck aufgehoben ist. Unterhalb des Wertes 1,5 für die Masse nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Zerfalles rapide ab, so daß die meisten Massenwerte sich ein wenig unterhalb dieses Betrages häufen werden. Für den Massenwert 0,5 ist der Strahlungsdruck vergleichsweise unwesentlich geworden und kann wenig dazu beitragen, einen weiteren Zerfall der Materie zu befördern. Folglich sind auch Sterne mit noch geringeren Massen unwahrscheinlich.

Ob nun der „Modus operandi“ in Wahrheit dem oben skizzierten mehr oder weniger entspricht, so kann doch kaum bezweifelt werden, daß die geringe Schwankung der Sternmassen durch die Zunahme des Strahlungsdruckes und der Strahlungsenergie von einem unbedeutenden zum vorherrschenden Faktor bedingt ist, was gerade innerhalb dieses Massenbereiches sich ereignet. Die Berechnung von $1 - \beta$ enthält keine astronomische Konstante; alle benötigten Daten sind aus Laboratoriumsversuchen gewonnen. Ein Physiker auf einem von undurchdringlichen Wolken eingeschlossenen Planeten wäre in der Lage, vorauszusehen, daß etwas Ungewöhnliches zu erwarten ist für Gaskugeln, deren Massen zwischen 10^{33} und 10^{34} g liegen. Es bestehen auch sichere Anzeichen für die Tatsache, daß die Materie des Universums sich besonders in Massen von dieser Größenordnung zusammengeballt hat.

Die Zahlen für $m = 4$ sind mit diesen Ideen etwas mehr in Übereinstimmung als diejenigen für $m = 2,8$, so daß der erste Wert bevorzugt erscheint. Wenn man aber die Vernachlässigungen bedenkt, die wir bei der Ableitung der Resultate gemacht haben, so darf auf diesen Vorzug kein zu großes Gewicht gelegt werden.

7. Helligkeit und Masse der Riesensterne. Indem wir k als eine Konstante für alle Sterne auffassen, gewinnen wir aus (29)

$$L \sim M(1 - \beta).$$

So können wir, wenn wir die bolometrische Größenklasse eines Riesensterne für irgend eine vorgegebene Masse kennen, die Größe für irgend eine andere Masse berechnen. Ich will als Beobachtungsdatum die absolute bolometrische Helligkeit eines Riesensterne der Masse $1,5 \odot$ zu $-0^m,3$ ansetzen, d. h. 5,4 Größenklassen heller als die Sonne. Diese Zahl bedarf der Nachprüfung. Unglücklicherweise bezieht sich die Mehrzahl unserer genauen Werte für Massen und absolute Helligkeiten auf Zwergsterne. Wir haben gute statistische Daten für die mittlere absolute Helligkeit der Riesensterne; aber es ist schwierig, die Massenwerte zu finden, auf die sie sich beziehen.

Wir entnehmen die Werte von $(1 - \beta)$ aus der Tabelle 1, verwandeln die Verhältnisse der Werte von $M(1 - \beta)$ in Differenzen von Größenklassen und erhalten dann:

Tabelle 2. Absolute bolometrische Helligkeit.

M	$k = \text{konstant}$		$k \sim \beta / (1 - \beta^1)$	
	$m = 2,8$	$m = 4$	$m = 2,8$	$m = 4$
	M	M	M	M
0,5	+ 2,6	+ 2,1	+ 4,5	+ 3,5
1,0	+ 0,7	+ 0,5	+ 1,3	+ 1,0
1,5	- 0,3	- 0,3	- 0,3	- 0,3
3,0	- 1,7	- 1,5	- 2,6	- 2,2
4,5	- 2,4	- 2,1	- 3,7	- 3,2
6,5	- 3,0	- 2,6	- 4,6	- 3,9
13,0	- 4,0	- 3,5	- 6,2	- 5,3
50,0	- 5,8	- 5,2	- 8,9	- 7,9

Die visuelle Helligkeit wird erhalten, indem man ein Korrektionsglied anbringt, das vom Spektraltypus und der effektiven Temperatur des Sternes abhängt. Indem wir Nuttings Messungen der visuellen Intensität des Lichtes verschiedener Wellenlänge im Zusammenhange mit Plancks Strahlungsformel benutzen, erhalten wir folgende Differenzen, welche zu den bolometrischen Helligkeiten der Tabelle 2 hinzuzuaddieren sind.

In Tabelle 3 ist angenommen, daß der Stern wie ein schwarzer Körper strahlt. Da die totalen Korrekturen relativ klein sind, kann man hoffen, daß die tatsächlichen Abweichungen vom schwarzen Körper keine bedeutenden Differenzen verursachen werden. Wir können die Werte der Tabelle 2 illustrieren, indem wir die Statistiken der absoluten Helligkeiten der Sterne vom Typus F und G heranziehen, welche Adams und Joy nach der spektroskopischen Methode abgeleitet

¹⁾ Diese zwei Kolonnen beziehen sich auf eine Hypothese, die in § 10 aufgeworfen wird, und müssen vorerst außer Acht gelassen werden.

Tabelle 3. Visuelle-Bolometrische Helligkeit.

Effektive Temperatur	Visuelle-Bolometrische Helligkeit	Effektive Temperatur	Visuelle-Bolometrische Helligkeit
	M		M
2540 ⁰	+ 2,59	7500 ⁰	+ 0,02
3000	+ 1,71	9000	+ 0,12
3600	+ 0,95	10500	+ 0,31
4500	+ 0,35	12000	+ 0,53
6000	0,00		

haben¹⁾. Ungefähr 90 Riesensterne vom Typus F und G treten in dieser Tafel auf. Zwei Drittel davon liegen zwischen $0^M,0$ und $+1^M,4$. Durch Interpolation in Tafel 2 findet man, daß ihre Massen zwischen den Werten 1,3 und 0,7 Sonnenmassen liegen, ein bemerkenswert eng begrenzter Bereich. Die äußersten Grenzen für die 90 Sterne liegen bei $-1^M,0$ und $+2^M,9$, entsprechend einer Veränderung der Masse von 2,2 zu 0,4.

Nach den statistischen Untersuchungen von H. N. Russell sind die Riesensterne vom Typus M um eine mittlere Größenklasse mit einem wahrscheinlichen Fehler von $+0^M,6$ gestreut. Auf Grund des Fehlergesetzes werden dann mehr als $\frac{4}{5}$ dieser Sterne innerhalb eines Bereiches von $2^M,4$ liegen (d. h. $2 \times$ dem wahrscheinlichen Fehler nach beiden Seiten) entsprechend einem Helligkeitsverhältnis von 10:1. In dem wichtigeren Teil des Bereiches der Schwankung der Massenwerte ist $1 - \beta$ ungefähr proportional mit M zu setzen, so daß L in grober Annäherung parallel mit M^2 variiert. Folglich liegen $\frac{4}{5}$ der Sterne innerhalb von Grenzen für die Massenwerte, die etwa einem Verhältnis 1:3 entsprechen.

Die größte bisher bekannte Masse ist die von V Puppis, bei der beide Komponenten 17mal so große Massen haben als die Sonne, möglicherweise noch mehr. Es ist aber zu erwarten, daß ungewöhnlich massige Sterne in unseren Statistiken besonders häufig auftreten in Anbetracht ihrer besonders großen Helligkeit. Außerordentlich helle Sterne wie: Canopus, Rigel und Beteiguze werden vielleicht in unserer Theorie Schwierigkeiten darbieten. Ihre absolute Helligkeit scheint etwa -6^M zu sein, so daß ihre Massen größer als $50 \times$ die Sonnenmasse werden, und $1 - \beta$ würde den Wert von 0,8 übersteigen. Es sollte für einen Stern schwierig sein, den inneren Zusammenhang zu bewahren, wenn die Kraft des Strahlungsdruckes einen solchen Wert annimmt. Jedenfalls aber besteht keine Schwierigkeit, die Seltenheit solcher Sterne zu erklären!

Wenn die Masse und die mittlere Dichte (oder Radius) für einen Riesenstern gegeben sind, können wir die Temperatur, den Druck und

¹⁾ Astrophys. Journ. 46, 334, 1917.

die Dichtigkeit für irgend einen Innenpunkt auf Grund der Emdenschen Rechnung ableiten (Gaskugeln S. 80, Tab. 7). Der erste Schritt ist, die Zentralwerte T_c , p_c , ϱ_c zu berechnen; sie sind sehr bequem aus der Formel 31 abzuleiten:

$$\left. \begin{aligned} T_c &= 0,852 \frac{m\beta}{\mathfrak{R}} \cdot \frac{GM}{R} \\ p_c &= 11,03 \beta G \frac{M^2}{R^4} \\ \varrho_c &= 12,95 \frac{M}{R^3}, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo die Koeffizienten aus Emdens Quadraturen entnommen sind. Die entsprechenden Werte von T , p , ϱ für andere Punkte sind in den Kolumnen 2, 5, 4 der Tabelle 7 gegeben; und die Masse, die in einer Kugel vom Radius r , vom Zentrum aus gerechnet, enthalten ist, ist durch Kolumme 6 wiedergegeben.

Betrachten wir z. B. einen Stern, für welchen $M = 1,5 \times$ Sonne, $\varrho_m = 0,002 \text{ g/cm}^{-3}$, $m = 2,8$ ist; der Radius beträgt 7000000 km. In der Tabelle ist r in Emdens Einheit: $1/6.9011$ des Radius gegeben oder für diesen Stern angenähert 1000000 km. Die effektive Temperatur dieses Sternes würde 6500° sein, sein Spektraltypus etwa F_7 .

Tabelle 4. Dichte und Temperatur in einem typischen Riesenstern¹⁾.

r	ϱ	T	M_r/M
0	0,108 5	6 590 000 ⁰	0
1	0,067 8	5 640 000	0,125
2	0,021 5	3 840 000	0,518
3	0,005 0	2 370 000	0,821
4	0,001 0	1 380 000	0,952
5	0,000 15	730 000	0,992
6	0,000 009 3	290 000	1,000
6,9	0,000 000	—	1,000

Fast die Hälfte der Sternmasse hat eine Temperatur, die oberhalb $4 \cdot 10^6$ Grad liegt; die Gebiete, die eine niedrigere Temperatur als 10^6 Grad haben, umfassen zwar einen großen Bruchteil des Sternvolumens, aber nicht mehr als 2 bis 3 Proz. seiner Masse.

Es ist nicht ohne Interesse, die mittlere Temperatur T_m der Sternmaterie zu kennen; diese Größe läßt sich nach einer einfachen Formel ohne Quadraturen berechnen.

¹⁾ In der entsprechenden Tabelle, die ich im *Astrophys. Journ.* **48**, 205, 1918 veröffentlicht habe, ist ein Fehler enthalten. Die dort mitgeteilten Temperaturen sind im Verhältnis $1:\sqrt{2}$ zu niedrig.

Es gilt nämlich:

$$M \cdot T_m = \int T \cdot 4\pi r^2 \varrho \cdot dr = \frac{m}{\Re} \int p \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = \frac{-m}{\Re} \int \frac{4}{3} \pi r^3 dp,$$

partielle Integration liefert

$$= \frac{m \cdot \beta}{\Re} \int \frac{4}{3} \pi r^3 g \varrho \cdot dr,$$

und wegen Gleichung (27)

$$= \frac{1}{3} \frac{m \cdot \beta \cdot G}{\Re} \int \frac{M_r \cdot dM_r}{r} \quad (32)$$

da

$$g = \frac{G \cdot M_r}{r^2}.$$

Wir finden ferner auf Grund von (25a)

$$-g \cdot \varrho = \frac{dP}{dr} = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{1-\beta} T^3 \cdot \frac{dT}{dr} = 4 \frac{\Re \cdot \varrho}{\beta \cdot m} \cdot \frac{dT}{dr},$$

so daß

$$dT = -\frac{1}{4} \cdot \frac{\beta \cdot m}{\Re} g \cdot dr. \quad (33)$$

Also:

$$\begin{aligned} M \cdot T_m &= \int T \cdot dM_r = - \int M_r \cdot dT = \frac{1}{4} \frac{\beta \cdot m}{\Re} \cdot \int M_r \cdot g \cdot dr \\ &= \frac{1}{4} \frac{\beta \cdot m \cdot G}{\Re} \cdot \int \frac{M_r^2}{r^2} \cdot dr \\ &= - \left(\frac{1}{4} \frac{\beta \cdot m \cdot G}{\Re} \frac{M_r^2}{r} \right)_{r=R} + \frac{1}{2} \frac{\beta \cdot m \cdot G}{\Re} \cdot \int \frac{M_r \cdot dM_r}{r} \\ &= - \frac{1}{4} \frac{\beta \cdot m \cdot G}{\Re} \frac{M^2}{R} + \frac{3}{2} M \cdot T_m \end{aligned}$$

auf Grund von (32). Es gilt folglich:

$$T_m = \frac{1}{2} \frac{m \beta}{\Re} \cdot \frac{G \cdot M}{R}. \quad (34)$$

Vergleichen wir diesen Wert mit (31), so sehen wir, daß die Zentraltemperatur T_c 1,7 mal so hoch als die mittlere Temperatur T_m ist. Die mittlere Temperatur des in der Tabelle 4 beschriebenen Sternes ist 3880 000°.

Wäre die Energieerzeugung in der Masseneinheit proportional der Temperatur, so wäre ϵ im Zentrum des Sternes das 1,7fache des Mittelwertes von ϵ innerhalb des Sternes. Es würde also η , wie in § 4 behauptet wurde, von dem Werte 1 an der Oberfläche zu dem Betrage 1,7 im Mittelpunkt anwachsen.

Nach (33) ist der Temperaturgradient $\frac{dT}{dr}$ proportional g . An der Oberfläche beträgt er 0°,28 pro Kilometer. Er wächst langsam bis zu einem Maximum an, das das 6,5fache des Oberflächenwertes

ist, und erreicht dieses für $r = 1,5$ (in Emdens Einheiten). Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß der Temperaturgradient in einem Stern viel kleiner ist als in der Erdatmosphäre.

Der Absorptionskoeffizient k kann aus Gleichung (29) abgeleitet werden, indem man den angenommenen Wert $-0,3 m$ für die absolute bolometrische Helligkeit eines Sternes der Masse 1,5 benutzt. Für diesen Stern ist:

$L = 5,5 \cdot 10^{35}$, $M = 2,91 \cdot 10^{33}$, $c = 3,10^{10}$, $G = 6,66 \cdot 10^{-8}$ in CGS-Einheiten. Ferner $1 - \beta = 0,174^1$. Folglich auf Grund von (29) $k = 23$ in CGS-Einheiten.

Das heißt, die Strahlung wird auf $1/e$ ihrer Anfangsintensität reduziert, wenn sie eine Schicht von $1/23$ Gramm über einem Quadrat-zentimeter durchsetzt oder ungefähr 30 Zentimeter bei Atmosphärendichte. Diese bedeutende Undurchsichtigkeit ist daraus zu verstehen, daß die Wellenlänge der Strahlung im Innern des Sternes sehr klein ist. Sie ist nicht viel größer als die von X-Strahlen; und von dieser weiß man, daß sie ungefähr in diesem Maße absorbiert wird.

8. Zwergsterne. Es ist wohlbekannt, daß die Zunahme der Temperatur mit zunehmender Dichte nicht unbegrenzt anhält. Wenn die Abweichungen von der Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases stark genug werden, beginnt die effektive Temperatur unter den vom theoretischen Gesetz $T_0 \sim \rho_m^{1/6}$ vorgeschriebenen Wert zu sinken und fällt schließlich mit zunehmender Dichte ab. In diesem Abschnitt wollen wir versuchen, die Theorie auf Zwergsterne auszudehnen und auf solche Zwischenstufen, die dem Maximum der Temperaturkurve nahe liegen.

Ich will die Abweichungen von der Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases nach der van der Waalsschen Formel darstellen:

$$p = \frac{R \rho T}{m} (1 - \rho/\rho_0)^{-1}, \quad (35)$$

indem ich den Term $a\rho^2$, der gewöhnlich zu p hinzugefügt wird, fortlasse, da er bei den ungeheuer hohen Drucken, die hier in Frage kommen, vernachlässigt werden kann. Die Konstante ρ_0 sollte die maximale Dichte bei unendlich hohem Druck darstellen, wenn die Formel noch unter so extremen Verhältnissen gültig bliebe. Da wir

¹⁾ Wenn $m = 2,8$. Wenn $m = 4$ ist, wird $1 - \beta = 0,320$; k wird im gleichen Verhältnis verändert und wird gleich 42 in CGS-Einheiten. Der größtmögliche Wert von k ist 130, entsprechend einem unendlich hohen Molekulargewicht.

theoretisch keine Möglichkeit haben, einen Betrag für ϱ_0 abzuleiten, wollen wir seinen Wert so bestimmen, daß die berechnete effektive Temperatur eines Sternes hoher Dichte, also z. B. der Sonne, mit dem beobachteten Wert übereinstimmt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung wird demgemäß in zwei Punkten erzwungen, nämlich für einen Stern der Masse 1.5 und sehr niedriger Dichte (indem man den Wert von k bestimmt) und für die Sonne (indem man ϱ_0 bestimmt).

Die Gleichung (35) wird wohl kaum noch in den extremen Fällen sehr genau gelten, auf die wir die Rechnungen ausdehnen wollen. Aber es erscheint mir wünschenswert, die Resultate vollständig für einen Modellstern auszuarbeiten, der bestimmten Gesetzen gehorcht, welche wenigstens qualitativ die richtigen sind. Wir wollen nicht nur Ausschau nach Übereinstimmungen mit der Erfahrung halten, sondern auch nach Abweichungen; eine Abweichung, welche in extremen Fällen voraussichtlich merklich sein würde, wird unser bester Führer sein, um zu notwendigen Verbesserungen unserer Hypothesen zu gelangen. Wir setzen

$$\varrho' = \varrho (1 - \varrho/\varrho_0)^{-1} \quad (36)$$

so daß

$$p = \mathfrak{N} \cdot \varrho' T$$

wird. Indem wir in gleicher Weise vorgehen wie bei der Ableitung von (27), finden wir jetzt:

$$\frac{dP}{dr} = -g \cdot \varrho, \quad P = \kappa \cdot \varrho'^{4/3} \quad (37)$$

wo, wie früher

$$\kappa = \left(\frac{3\mathfrak{N}^4(1-\beta)}{a \cdot m^4 \beta^4} \right)^{1/3} \quad (38)$$

Indem man P in (37) eliminiert, findet man

$$\frac{1}{\varrho} d(\varrho'^{4/3}) = -\frac{g}{\kappa} dr \quad (39)$$

Aus (36) folgert man leicht:

$$\int_{\varrho}^1 d(\varrho'^{4/3}) = 4 \cdot \varrho'^{1/3} \left(1 + \frac{\varrho'}{4\varrho_0} \right),$$

so daß eine Tafel gerechnet werden kann, die die Werte dieses Integrals für fortschreitende kleine Intervalle von ϱ von Null an bis zu den höchsten in Betracht kommenden Werten ergibt.

Man geht von einem willkürlichen Werte der Zentraldichte ϱ_c und der Größe κ aus, nimmt den Wert von $\int_{\varrho}^1 d(\varrho'^{4/3})$ für den nächst-

folgenden niedrigeren Wert von ϱ und berechnet das entsprechende dr aus (39). (Der Wert von g entspricht dem einer Kugel von der so gut wie konstanten Dichte ϱ_c , so daß die Auswertung von $\int g dr$ keine Schwierigkeiten macht.) Diese Rechnung liefert uns eine kleine Kugel von fast gleichförmiger Dichte; wir berechnen die in ihr enthaltene Masse und den Wert von g an der Oberfläche. Indem wir den nächstfolgenden Schritt in der abfallenden Skala der ϱ -Werte tun, erhalten wir den nächstfolgenden Wert von dr , der eine Kugelschale bestimmt. Dieser Prozeß wird fortgesetzt, bis man zu der Dichte Null gelangt, wo die Grenze der Sternmasse liegt. Die Massen und Dichten aufeinanderfolgender Schalen sind während des Rechenprozesses aufsummiert, und die Endwerte liefern die Masse M und den Radius R eines Sternes, dem der Wert von κ zukommt, welcher anfänglich angesetzt worden war. Jedem, der mit dieser Art von Rechnungen vertraut ist, werden verschiedene Möglichkeiten einfallen, um die Ausführung der Quadraturen mit größerer Genauigkeit durchzuführen¹⁾.

In der nachfolgenden Tabelle gebe ich die Resultate meiner Rechnungen für verschiedene Werte der zentralen Dichte und für $\kappa = \frac{1}{3} G$ in allen Fällen. Ich wähle hier ϱ_0 als Einheit der Dichte, wobei dann die Einheiten von M und R dazu folgerichtig zu wählen sind. In der 4. Kolonne ist ϱ_m , die mittlere Dichte, aus den berechneten Werten von M und R abgeleitet. Die 5. Kolonne wird später erklärt werden.

Tabelle 5. Lösung Zwergsterne. $\varrho_0 = 1$, $\kappa = \frac{1}{3} G$.

ϱ_c	R	M	ϱ_m	$\log \kappa (M = \odot)$
0,9	2,294	29,70	0,587	13,5564
0,8	1,800	8,325	0,340	13,9247
0,7	1,717	4,112	0,194	14,1289
0,6	1,790	2,592	0,1078	14,2625
0,5	1,958	1,884	0,0600	14,3549
0,4	2,223	1,483	0,0322	14,4241
0,3	2,616	1,245	0,0166	14,4748
0,0	—	0,884	—	14,5739

Die letzte Zeile gibt die Grenzwerte für sehr niedrige Dichten nach der Theorie für die Riesensterne an.

¹⁾ Die Methode ist im wesentlichen dieselbe wie die für Riesensterne angewandte. Jetzt ist man nur gezwungen, die Quadraturen selbst durchzuführen, während früher die Resultate Emdens zur Verfügung standen.

Wenn in irgend einer Lösung von (39) alle Massen im Verhältnis $M:1$ vergrößert werden, und alle Längen im Verhältnis $M^{1/3}:1$, werden q und q' für entsprechende Punkte unverändert bleiben; g erscheint mit dem Faktor $M^{1/3}$ multipliziert und entsprechend muß κ mit dem Faktor $M^{2/3}$ multipliziert werden. Indem wir diese Regel anwenden, finden wir, daß, wenn die Masse von dem Werte in der dritten Kolonne auf den Wert für die Sonne $1,94 \cdot 10^{33}$ vergrößert wird (bei unveränderter mittlerer Dichte), alsdann κ vom Werte $2,22 \cdot 10^{-8*}$) auf den Wert in der fünften Kolonne der Tabelle 5 ansteigt.

Für die Sonne ist $L = 3,8 \cdot 10^{33}$ entsprechend den Beobachtungen; für k setzen wir $k = 23$ an, wie es in der Theorie der Giganten sich ergab. Man findet dann auf Grund von (29) $1 - \beta = 0,00180$; dies in Gleichung (38), mit $m = 2 \cdot \sqrt{2}$, eingesetzt, liefert

$$\log \kappa = 13,9178$$

für die Sonne. Indem wir dies mit den Werten der fünften Kolonne der Tabelle 5 vergleichen, sehen wir, daß die Sonne dem in der zweiten Zeile behandelten Falle sehr nahe kommt, also der Dichte $q_m = 0,340$ entspricht. Durch Interpolation erhält man den Wert für q_m genauer zu $q_m = 0,345$. Die mittlere Dichte der Sonne ist aber gleich $1,378 \text{ g cm}^{-3}$; folglich ist unsere Einheit der Dichte q_0 gleich $\frac{1,378}{0,345}$, oder

$$q_0 = 4,0 \text{ g cm}^{-3}.$$

Die Dichten q_m und q_c in der Tabelle können so in CGS-Einheiten verwandelt werden. Die Prozedur kann jetzt umgekehrt werden, und für einen Stern von irgendwelcher mittleren Dichte, die in der Tabelle enthalten ist, und von irgendwie vorgegebener Masse können wir κ und $1 - \beta$ berechnen und daraus wieder auf Grund von (30) die effektive Temperatur.

Die vorangehende Bestimmung von q_0 entspricht einem Molekulargewicht $2 \cdot \sqrt{2}$; für $m = 4$ findet man als Wert von q_0 in entsprechender Weise den Betrag 3,3. Die folgenden Tabellen enthalten die effektiven Temperaturen von Sternen vorgegebener Masse und mittlerer Dichte, erstens für $m = 2 \cdot \sqrt{2}$ und zweitens für $m = 4$. Die letzte Zeile jeder Tabelle bezieht sich auf stark verdünnte Sterne, auf welche die Anwendung der Zustandsgleichung vollkommener Gase zulässig erscheint.

*) Der Quotient κ/G hängt nicht von der gewählten Längeneinheit ab, so daß wir G , κ und M in CGS-Einheiten zählen dürfen, obschon unsere Dichten in einer anderen Skala gemessen wurden.

Tabelle 6. Effektive Temperaturen von Sternen ($m = 2,8$).

ϱ_c	ϱ_m	$M = 0,1$	$M = 0,2$	$M = 0,5$	$M = 1,0$	$M = 1,5$	$M = 3,0$	$M = 4,5$	$M = 9,0$
3,6	2,35	900 ⁰	1340 ⁰	2290 ⁰	3420 ⁰	4350 ⁰	6520 ⁰	8240 ⁰	12240 ⁰
3,2	1,36	1550	2320	3950	5920 ^{*)}	7480	11080	13780	19210
2,8	0,776	2000	3000	5120	7620	9570	13770	16580	21420
2,4	0,431	2290	3430	5830	8610	10700	14800	17300	21300
2,0	0,240	2440	3640	6170	9030	11070	14830	16950	20290
1,6	0,129	2470	3700	6240	9030	10920	14230	16040	18850
1,2	0,066	2420	3610	6060	8670	10380	13260	14810	17210
0,43	0,008	2010	3000	4970	6910	8080 ^{*)}	9960	10950	12550

Tabelle 7. Effektive Temperaturen von Sternen. ($m = 4,0$.)

ϱ_c	ϱ_m	$M = 0,1$	$M = 0,5$	$M = 1,5$	$M = 4,5$
2,97	1,94	1050 ⁰	2680 ⁰	5100 ⁰	9590 ⁰
2,64	1,12	1820	4630	8670	15050
2,31	0,64	2350	5970	10780	16780
1,98	0,356	2690	6710	11590	16680
1,65	0,198	2850	7070	11610	15880
1,32	0,106	2900	7070	11140	14760
0,99	0,055	2830	6790	10380	13480
0,36	0,0066	2350	5410	7800	9820

Die Massen sind in Einheiten der Sonne gerechnet, die Dichten in Einheiten der Dichte des Wassers.

Man sieht, daß die maximale Temperatur für Dichten erreicht wird, die je nach der Masse des Sternes zwischen den Grenzen 0,1 und 0,6 liegen. Die maximale Temperatur variiert sehr stark mit der Masse; und, wie man schon allgemein vorweg angenommen hatte, vermögen die weniger massigen Sterne nicht zu den Temperaturen anzusteigen, welche die sogenannten „frühen Spektraltypen“ charakterisieren. Die effektive Temperatur der kühlestern Sterne gibt man zu etwa 3000⁰ und darunter an; demgemäß liegt der niedrigst mögliche Wert für die Masse eines leuchtenden Sternes bei etwa $\frac{1}{8}$ Sonnenmasse, für $m = 2,8$ oder bei $\frac{1}{10}$ Sonnenmasse für $m = 4$ ¹⁾. Ich vermute, daß dem Spektraltypus B_5 eine Temperatur von etwa 14000⁰ zukommt; wir finden dann, daß solche Sterne mindestens $2\frac{1}{2}$ mal so massig sein müssen als die Sonne. Die Sonne kann niemals heißer als 9000⁰ gewesen sein, hat also niemals den Spektraltyp A erreicht.

*) Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist, durch die Wahl von α und ϱ_0 , für die zwei durch ein Sternchen markierten Werte erzwungen.

¹⁾ Die kleinste bekannte Sternmasse ist die des Begleiters von „Krüger 60“, für welchen H. N. Russell einen Wert zwischen $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{8}$ Sonnenmasse gefunden hat (Astronomical Journal Nr. 711).

Die maximale effektive Temperatur ist angenähert der Quadratwurzel aus der Masse proportional. Diese Beziehung könnte aus der theoretischen Formel vorweg abgelesen worden sein. Wir haben auf Grund von (30a) gesehen, daß

$$T_0 \sim M^{1/12} (1 - \beta)^{1/4} \cdot \varrho^{1/8}$$

und für dieselbe Dichte (da $\kappa \sim M^{2/3}$):

$$1 - \beta \sim M^2 \cdot \beta^4.$$

Folglich ist für Sterne von gleicher mittlerer Dichte:

$$T_0 \sim M^{7/12} \cdot \beta.$$

Für Sterne hoher Dichte oder kleiner Masse wird $(1 - \beta)$ sehr klein, also β praktisch gleich 1. Wäre β für die ganze Tabelle gleich 1, so erhielte man jede Kolonne, indem man die Werte einer anderen Kolonne mit dem Faktor $M^{7/12}$ multiplizierte, und die maximale Temperatur wäre proportional $M^{7/12}$. Aber β fällt merklich unterhalb des Wertes 1 in der unteren rechten Hälfte der Tabelle, so daß die Relation nicht streng erfüllt ist.

Die Verteilung der Dichte und Temperatur in einem Zwergstern kann aus den numerischen Daten in den Zwischenstufen der Quadrateuren abgeleitet werden. Es ist von besonderem Interesse, die Verhältnisse in Zwerg- und Riesensternen gleicher Masse und gleicher effektiver Temperatur miteinander zu vergleichen, d. h. also für denselben Stern bei seinen beiden Durchgängen durch denselben Spektraltypus. Als Zwergstern wähle ich einen der Sonne gleichen Stern, jedoch mit der Dichte 1,36 (anstatt 1,38), um Interpolationen zu vermeiden. Man findet, daß im Stadium eines Riesensternes die mittlere Dichte bei gleicher Temperatur gleich 0,003 48 wäre.

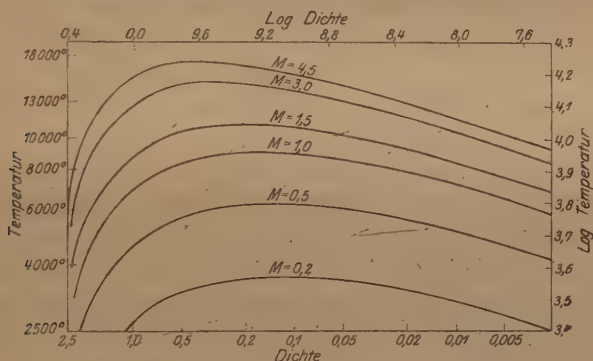
Tabelle 8. Vergleich der Verhältnisse im Innern eines Riesen- und Zwergsternes.

$$M = \odot, T_0 = 5920, m = 2,8, \varrho_m = \begin{cases} 1,36 \text{ Zwergstern.} \\ 0,003\,48 \text{ Riesenstern.} \end{cases}$$

M_r/M	Zwergstern			Riesenstern		
	r/R	ϱ	T	r/R	ϱ	T
0,000	0,000	3,2	4 540 000 ⁰	0,000	0,188	6 560 000 ⁰
0,152	0,406	3,0	4 120 000	0,156	0,110	5 490 000
0,316	0,522	2,8	3 790 000	0,219	0,069	4 710 000
0,557	0,643	2,4	3 270 000	0,304	0,033	3 660 000
0,769	0,737	1,8	2 670 000	0,405	0,0122	2 630 000
0,915	0,815	1,0	1 980 000	0,519	0,0035	1 740 000
0,976	0,870	0,4	1 370 000	0,636	0,00086	1 090 000
0,992	0,903	0,16	990 000	0,725	0,00026	730 000
0,999	0,945	0,024	520 000

Die Konzentration der Masse gegen den Mittelpunkt hin ist verhältnismäßig viel stärker in dem Riesen- als in dem Zwergstern; bei diesem Vergleich habe ich mein Augenmerk auf die Massen und nicht auf die Volumina gerichtet, d. h. ich betrachte Punkte als einander entsprechend, wenn die durch sie hindurchlaufenden Kugel- flächen nach Innen den gleichen Bruchteil (M_r/M) der Gesamtmasse umfassen. Man sieht ferner, daß im ganzen die Materie im Riesen- stern heißer ist als im Zwergstern, obwohl in den äußeren Regionen die Verhältnisse sich umkehren. Die Differenz ist jedoch nicht sehr beträchtlich.

9. Diskussion der Temperatur-Dichte-Tabellen. Einige Resultate der Tabelle 6 sind in dem Diagramm¹⁾ wiedergegeben, in welchem die Logarithmen der Dichten und Temperaturen als Abszissen und Ordinaten gewählt sind. Wenn zwei der drei Größen



— Masse, mittlere Dichte, effektive Temperatur — gegeben sind, so kann die dritte den Kurven entnommen werden, und es kann daraus die absolute Helligkeit des Sternes berechnet werden. Die Resultate dieses Paragraphen beziehen sich auf einen Wert 2,8 für das Molekulargewicht.

Ordnet man dem Spektraltypus M die Temperatur 3000° zu, so findet man folgende absolute visuelle Helligkeit für M -Sterne verschiedener Masse:

Massen	0,2	0,5	1,0	1,5	3,0	4,5
Zwergsterne	+ 10,6	+ 10,6	+ 10,2	+ 9,9	+ 9,5	...
Riesensterne	+ 4,3	+ 2,4	+ 1,4	0,0	- 0,7

¹⁾ Das Diagramm war als Darstellung für eine frühere Rechnung gezeichnet worden (Month. Notices 77, 606). Tabelle 6 ist für diese Publikation vollständig neu berechnet worden, und es zeigte sich, daß die beiden Rechnungen entsprechenden Kurvensysteme miteinander übereinstimmen.

Adams (Astrophys. Journ. 46, 334, 1917) hat nach der spektroskopischen Methode die absolute Größe von 30 Riesen- und 12 Zwergsternen des Typus M bestimmt. Wenn man drei herausfallende Sterne ausschließt, so liegen diese Zwergsterne in den Grenzen $+9^M,5$ und $+11^M,4$ und die Riesensterne zwischen $-1^M,0$ und $+2^M,9$. Die Übereinstimmung scheint gut zu sein, und es ist zu bemerken, daß unsere Theorie für die Riesensterne einen größeren Spielraum der absoluten Helligkeit voraussagt, als für die Zwergsterne, was von den Messungen von Adams bestätigt wird. Während die Leuchtkraft der Riesensterne schneller variiert als M und in diesem Wertbereiche fast wie M^2 , kann die Leuchtkraft der Zwergsterne sich nicht schneller ändern als $M^{2/3}$. Da aber die Leuchtkraft der Zwergsterne mit der effektiven Temperatur stark variiert, so wird die bei ihnen stärker ausgeprägte Gleichförmigkeit der absoluten Helligkeit leicht verdeckt, wenn man nicht eine sehr feine Unterteilung des Spektralcharakters vornimmt.

Sterne, deren Masse nur um ein Geringes größer ist als das Minimum, das erforderlich ist, um den M -Typus zu erreichen, würden dahin wirken, die Lücke zwischen den Riesen und Zwergen dieses Typus zu überbrücken. Aber erst wenn man zum G -Typus schreitet, beginnen die Riesen- und Zwergsterne dieses Typus sich wirklich zu überdecken, und dieses Stadium kann nicht von Sternen erreicht werden, deren Masse kleiner als 0,5 ist. Folglich steht zu erwarten, daß Massen unterhalb der Grenze 0,5 selten sein werden, obschon sie hier und da auftreten werden. Wir haben damit zwei Gründe geschaffen, die für die Massen der Sterne eine untere Grenze festlegen: erstens hört der Strahlungsdruck auf, eine weitere Unterteilung der Materie zu fördern, und zweitens erreicht der Körper nicht mehr die erforderliche Temperatur. Die klare Trennung der Riesen und Zwerge vom Typus M und K zeigt, daß im allgemeinen der erste begrenzende Faktor wirksam ist, und nur in Ausnahmefällen wird zugleich die zweite Grenze erreicht.

Jeglicher Temperatur entspricht ein Minimum der Leuchtkraft, welche jedoch nicht zugleich dem Minimum der Masse für diese Temperatur entspricht. Eine Masse vom Betrage 2,2 wird bis zur Temperatur von 13000° steigen können und bei dieser Temperatur eine absolute Helligkeit $+0^M,9$ m haben. Für größere Massenwerte sind der Temperatur von 13000° die Größenklassen zugeordnet:

$$\text{Masse} = 3,0, \text{ absolute Größe } -0^M,7 \text{ oder } +1^M,4,$$

$$\text{Masse} = 4,5, \text{ absolute Größe } -1^M,6 \text{ oder } +1^M,4,$$

je nachdem die Temperatur ansteigt oder absinkt. Also ist für die Temperatur von 13000° die minimale absolute Größe etwa $+1^M,4$,

und für einen beträchtlichen Bereich der Massenwerte wird die absteigende Hälfte der Sterne Helligkeiten aufweisen, die diesem Minimum sehr nahe liegen. Wir haben also zu erwarten, daß die Häufigkeitskurve der absoluten Helligkeiten von ihrem Maximum aus nach der Seite der schwach leuchtenden Sterne hin sehr steil abfallen wird. Dies entspricht nicht der üblichen Auffassung, wonach diese Häufigkeitskurve eine symmetrische Kurve nach Art der Fehlerkurve sein sollte. Es besteht aber bisher kein zuverlässiges Beobachtungskriterium, das für bzw. gegen die obige Schlußweise spräche.

Für einige Sterne mit bekannter Masse und absoluter Helligkeit habe ich die effektiven Temperaturen aus den Kurven abgeleitet:

Stern	Masse	Abs. Helligkeit	Berechnete effekt. Temperatur	Beob. Spektraltyp
Sirius	2,45	<i>M</i> 1,30	12 800 ⁰	<i>A</i> ₀
Procyon	1,0	3,03	8300	<i>F</i> ₅
α^2 Centauri . . .	1,0	4,73	6400	<i>G</i> ₀
α^1 Centauri . . .	0,85	6,10	5100	<i>K</i> ₅

Die berechneten Temperaturen scheinen für den entsprechenden Spektraltypus zu hoch zu sein. Sollte sich diese Abweichung weiter bestätigen, so wird sie vielleicht einen brauchbaren Fingerzeig für eine Verbesserung der angenommenen Daten bzw. des theoretischen Modells der Sterne abgeben.

10. Der Absorptionskoeffizient. Wir hatten für k den Wert 23 CGS gefunden. Dieser Wert hängt von Beobachtungsdaten ab (der absoluten Helligkeit eines Riesensternes der Masse 1,5), die sehr unsicher sein können; diese Unsicherheit mag noch das Zwei- bis Dreifache dieses Wertes als zulässig erscheinen lassen. Außerdem wächst k ein wenig, wenn wir einen größeren Wert als 2,8 für das Molekulargewicht nehmen; k wird gleich 42 für $m = 4$, erreicht aber nur den Grenzwert 130 für $m = \infty$.

Für Temperaturen zwischen 10^6 und 10^7 Grad, mit denen wir es hauptsächlich zu tun haben, liegt das Maximum der Strahlung bei Wellenlängen zwischen 3 und 30 Å. Für diesen Bereich verfügen wir nur über wenige Beobachtungsdaten. Für Wellenlängen zwischen 0,5 und 1 Å sind die beobachteten Absorptionskoeffizienten der meisten Elemente von ungefähr dem Betrage, wie der für die Sterne abgeleitete Wert. Aber diese etwas überraschende Übereinstimmung erscheint auf Grund des Umstandes etwas bedenklich, daß in den Laboratoriumsversuchen die Absorptionskoeffizienten mit wachsender Wellenlänge stark zunehmen. Nach den Laboratoriumsversuchen

müssen wir also annehmen, daß k mit der Wellenlänge und damit auch mit der Temperatur stark variiert, während wir hier aus den Sternen finden, daß es von der Temperatur nur sehr wenig abhängt.

Die Bedingungen der Absorption sind jedoch im Inneren eines Sternes von denen im Laboratorium vollkommen verschieden, und zwar wegen der viel größeren Strahlungsintensität. Absorption ist ein diskontinuierlicher Prozeß, und wenn ein Atom ein Energiequantum absorbiert hat, ist es gesprengt. Der Mechanismus der Absorption ist für eine Zeit lang außer Aktion gesetzt, und das Atom ist untätig, bis es wieder hergestellt ist. Bei der schwachen Strahlung, die in den Laboratoriumsversuchen benutzt wird, hat jedes Atom nur gelegentlich die Möglichkeit, ein Quantum aufzunehmen, und es ereignet sich selten, daß zwei solche Gelegenheiten so schnell aufeinander folgen, daß das Atom für die zweite Möglichkeit nicht vorbereitet ist. Bei der intensiven Strahlung im Inneren eines Sternes wird aber zu jeder Zeit ein großer Prozentsatz der Atome in dieser Weise zur Absorption unfähig sein, und der Absorptionskoeffizient wird entsprechend herabgesetzt werden. In der Tat scheint die Sachlage so zu sein, daß der aus den Laboratoriumsmessungen folgende Absorptionskoeffizient die Wahrscheinlichkeit einer Sprengung des Atomverbandes, der „stellare“ Absorptionskoeffizient die Wahrscheinlichkeit einer Wiederherstellung des Atomverbandes mißt; zwischen beiden Größen bestünde in Wahrheit nur eine sehr geringe Verwandtschaft.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so wirkt ein Faktor ausgleichend auf die Werte von k unter den verschiedenen Bedingungen ein; denn je stärker die Atome absorbierend tätig sind, um so geringer ist in jedem Zeitpunkt die Anzahl der zur Absorption geeigneten Atome. Aber mehr als festzustellen habe ich diese rohe Beziehung nicht vermocht; eine theoretische Erklärung für unser Gesetz, daß k fast unabhängig von der Temperatur ist, habe ich nicht finden können.

Betrachten wir einen Kubikzentimeter, der 1 mg Sternmaterie bei 10^6 Grad Temperatur enthält. Die Energiedichte der Strahlung beläuft sich auf $7 \cdot 10^9$ Erg pro Kubikzentimeter, so daß $2,1 \cdot 10^{20}$ Erg die Materie in einer Sekunde passieren. Die Materie absorbiert davon den 0,023ten Teil, d. h. $4,8 \cdot 10^{18}$ Erg oder $7,3 \cdot 10^{27}$ Quanten für eine mittlere Wellenlänge von 30 Å. Die Anzahl der Elektronen innerhalb dieser Menge Sternmaterie ist etwa $1,5 \cdot 10^{20}$. Selbst wenn keine sekundäre Ionisation vorkommt, so daß die Aufnahme eines Energiequantums die Ablösung nur eines Elektrons zur Folge hat, und wenn alle Elektronen an der Absorption beteiligt sind, so sehen wir, daß jedes Elektron in einer Sekunde 50 000 000 mal an dem Ab-

sorptionsvorgang sich zu beteiligen hat. Ich glaube zwar, daß dies möglich sein wird; wir müssen aber doch wohl die Hypothese in Erwägung ziehen, daß die notwendige Wiedervereinigung nicht entfernt mit solcher Geschwindigkeit vor sich gehen kann.

In diesem Falle wird der eigentliche Absorptionskoeffizient vollkommen bedeutungslos. Der Strom von Strahlung ist derartig intensiv, daß die Maschinerie der Absorption ganz außer stande ist, ihm die Spitze zu bieten.

Nun ist aber in der Größe k noch der Koeffizient der Streuung enthalten, der auf das Strahlungsgleichgewicht den gleichen Einfluß ausübt wie gewöhnliche Absorption. Für kurze Wellenlängen hat aber der Streukoeffizient den universellen Wert 0,2, unabhängig vom Material und der Temperatur. Überdies ist der Streuvorgang ein stetiger Prozeß, also unbeeinflusst durch die hohe Intensität der Strahlung innerhalb des Sternes. Dies würde unmittelbar erklären, warum k in den Sternen konstant ist: es ist mir aber bis jetzt vollkommen unmöglich, den beobachteten Wert $k = 23$ mit dem theoretischen Wert der Streuung 0,2 in Einklang zu bringen. C. G. Barkla hat mir gegenüber die Vermutung geäußert, daß, da die Wellenlängen im Stern groß gegen die Dimensionen eines Atoms sind, alle Elektronen eines Atoms gezwungen sein würden, in derselben Phase, anstatt nach zufällig verteilten Phasen (wie für kurze Wellenlängen), zu streuen. Dies würde den Betrag der Streuung proportional der Zahl von Elektronen am Atom vergrößern. Unglücklicherweise sind jedoch die Mehrzahl unserer „Moleküle“ nur einzelne, durch Ionisation befreite Elektronen, so daß die Zunahme der theoretischen Streuung auf Grund dieses Umstandes nicht sehr beträchtlich ist¹⁾. Ist andererseits die Energieerzeugung aus dem Inneren des Atoms sehr ausgesprochen auf die heißesten Regionen um den Mittelpunkt des Sternes beschränkt, so mag η beträchtlich über den Wert 1 an der Oberfläche steigen. Auf diesem Wege könnten wir uns mit einem niedrigeren Werte von k abfinden, indem wir uns den Ausgleich durch eine Zunahme des durchschnittlichen Wertes von η schaffen. Um jedoch k auf den theoretisch verlangten Wert herabzudrücken, bedarf es einer Konzentration der befreiten Energie, die allzu extravagant erscheint.

Nur widerstrebend habe ich den Versuch aufgegeben, die Streuung zur Aufklärung der Verhältnisse heranzuziehen, und kehre zu dem

¹⁾ Wenn die Ionisation geringer ist, als wir angenommen haben, so wird der „stellare“ Wert k vergrößert, so daß wir einer Übereinstimmung nicht näher kommen.

Standpunkt zurück, daß die Konstanz von k in der normalen Absorption begründet ist. Es erhebt sich nun eine Frage, die einen bedeutenden Einfluß auf die numerischen Resultate dieser Theorie haben könnte. In der Theorie der Absorption ist man gewöhnlich befugt anzunehmen, daß jedes Molekül unabhängig von seinen Nachbarn wirkt, so daß die Absorption nur von der Zahl der in Betracht gezogenen Moleküle abhängt, aber nicht von dem Grade ihrer Konzentration. Ich habe demgemäß k immer als unabhängig von der Dichte angenommen und die Temperatur als einzigen Faktor betrachtet, welcher k beeinflusst. Dies ist sicherlich zulässig für schwache Strahlung, bei welcher nur die Häufigkeit der Atomzerfälle in Betracht kommt. Bis vor kurzem habe ich jedoch den Umstand übersehen, daß die Häufigkeit der Wiedervereinigung mit dem Atom kaum unabhängig von der Dichte sein kann. Unter der Annahme sonst gleicher Verhältnisse erscheint es klar, daß die Wahrscheinlichkeit, für ein Atom sein Elektron wiederzubekommen, proportional mit der Anzahl der mit ihm zusammenstoßenden Elektronen ist, d. h. also proportional mit der Dichte. Wir haben es folglich mit zwei extremen Fällen zu tun:

1. Sind in irgend einem Zeitpunkt nur sehr wenige Atome ionisiert, so ist der entscheidende Faktor die Häufigkeit der Zerspaltung, und k ist unabhängig von der Dichte.

2. Ist in irgend einem Zeitpunkt die Mehrzahl der Atome ionisiert, so ist der entscheidende Faktor die Häufigkeit der Wiedervereinigung, und k ist proportional der Dichte.

In einem Stern haben wir es mit einer großen Anzahl von möglichen Absorptionsarten mit verschiedenen fundamentalen Wellenlängen zu tun. Diejenigen Wellenlängen, die viel kürzer als die durchschnittliche Wellenlänge der Strahlung sind, werden nur relativ selten in Aktion treten und entsprechen dem Falle (1); diejenigen, welche viel länger sind, werden fast dauernd in Tätigkeit sein und dem Falle (2) entsprechen. Vermutlich wird der größere Teil der Absorption zwischen diesen Grenzfällen verwirklicht, und zwar in Wellenlängen, deren natürliche Frequenz derjenigen der mittleren Strahlung nahe liegt. Wir sollten daher erwarten, daß k mit der Dichte anwächst, aber nicht so schnell, als mit der ersten Potenz derselben. Der Einfachheit halber will ich jedoch den extremen Fall betrachten, in welchem k proportional mit ρ ist.

Nach unseren Beobachtungsdaten scheint für Riesensterne von durchschnittlich gleicher Masse k annähernd konstant zu sein. Für diese Sterne ist $T^3 \sim \rho$, und zwar nicht nur innerhalb desselben

Sternes, sondern auch von Stern zu Stern (siehe [25a] und [31]). Daher müssen wir annehmen, daß angenähert $k \sim \varrho/T^3$ ist, so daß die Abhängigkeit von der Temperatur die von der Dichte aufheben könnte. Setzen wir diese Beziehung an Stelle der früheren Annahme $k = \text{const}$, so erhalten wir beträchtliche Unterschiede in den numerischen Resultaten der Theorie.

1. Für Riesensterne verschiedener Masse gilt:

$$k \sim \frac{\varrho}{T^3} \sim \frac{\beta}{1 - \beta}$$

[siehe (25a)]. Folglich auf Grund von (29):

$$L \sim \frac{M(1 - \beta)^{2*}}{\beta}$$

Infolgedessen variiert die absolute Helligkeit viel schneller mit der Masse, als wir bisher angenommen hatten, und die Massen der Sterne werden noch gleichförmiger. Numerische Resultate finden sich in den zwei letzten Kolonnen der Tabelle 2. Es wird viel leichter, das Auftreten außergewöhnlich heller Sterne, wie Beteiguze und Canopus, zu erklären; aber dafür scheint es andererseits, als würde die erforderliche Minimalmasse, um die Temperatur eines *B*-Sternes zu erreichen, herabgesetzt, und es würde schwieriger, die relativ großen Massen der *B*-Sterne zu erklären. Wir können uns aber über diesen Punkt nicht definitiv äußern, ohne ausführliche Rechnungen über die maximale effektive Temperatur auf Grund der neuen Hypothese durchgeführt zu haben.

2. In den Zwergsternen ist ϱ/T^3 viel größer, als für die entsprechenden Riesensterne. In Tabelle 8 schwankt das Zahlenverhältnis von ϱ/T^3 für beide Sterne zwischen 50 im Zentrum des Sternes und 150 für $M_r/M = 0,77$ und steigt zu noch höheren Werten in den äußeren Regionen der Sterne an. Der Zwergstern würde also, grob gesprochen, 100 mal so undurchsichtig sein und wäre fünf Größenklassen schwächer, als wir angenommen hatten. Dies muß natürlich durch eine Neubestimmung der Größe ϱ_0 korrigiert werden. Offenbar müssen wir ϱ_0 bedeutend größer als 4,0 wählen. Eine geringfügige Abweichung vom Gasgesetz übt jetzt einen viel stärkeren Einfluß auf die Leuchtkraft aus. Das Hemmen des normalen Temperaturanstieges vergrößert die Undurchlässigkeit. Der Energiestrom nach außen wird vermindert, teils wegen des geringeren Temperaturgradienten, teils wegen der geringeren Durchlässigkeit. Ich glaube, daß der früher gefundene Wert für ϱ_0 unerwartet niedrig erschien, und daß die jetzt geforderte Erhöhung des Wertes wirklich wahrscheinlich ist. Ich

habe keine ausführlichen Rechnungen auf der Grundlage dieser neuen Auffassung durchgeführt. Solche Rechnungen für einen Zwergstern, entsprechend dem Gesetz $\varrho \sim \varrho/T^3$ wären durchführbar, wenn auch ziemlich mühsam. Dieses Gesetz stellt eine obere Grenze für die Veränderlichkeit von k mit ϱ dar und übertreibt vermutlich die Verhältnisse, während das frühere Gesetz hinter den wahren Verhältnissen zurückblieb. Vielleicht liegt es nicht außerhalb aller Möglichkeit, das streng gültige Gesetz aus thermodynamischen Überlegungen abzuleiten. Ich ziehe es zurzeit noch vor, die Kritik derer an den hier entwickelten Gedankengängen abzuwarten, die in den Methoden der Thermodynamik erfahrener sind als ich. Inzwischen bin ich darauf gefaßt, daß die der Tabelle 6 und insbesondere 7 zugrundeliegenden Rechnungen wesentlicher Verbesserungen bedürfen.

11. Energie eines Sternes. Es bezeichne:

K = die Molekularenergie eines Sternes,

H = die Strahlungsenergie,

Ω = die Gravitationsenergie, welche bei Kontraktion aus unendlicher Verdünnung frei wird.

Betrachten wir ausschließlich Riesensterne, so stimmt die Dichteverteilung mit einer von den Gesetzen, welche Emden behandelt hat, überein, für welche er erhält (Gaskugeln, Kap. 8):

$$\Omega = \frac{3}{2} \frac{G M^2}{R}. \quad (40)$$

Da die spezifische Wärme c_v eines Gases $\mathfrak{R}/m(\gamma - 1)$ ist, wo $\gamma = c_p/c_v$, haben wir

$$K = \int c_v \varrho T dV = \frac{1}{\gamma - 1} \int_m \mathfrak{R} \varrho T dV = \frac{1}{\gamma - 1} \int p dV;$$

ferner auf Grund von (24):

$$H = \int a T^4 dV = \frac{3(1 - \beta)}{\beta} \int p dV;$$

indem wir Emdens Rechnungsweise (l. c.) anwenden, finden wir:

$$\Omega = 3 \int p dV = \frac{3}{\beta} \int p dV,$$

also:

$$K = \frac{\beta}{3(\gamma - 1)} \Omega, \quad H = (1 - \beta) \Omega. \quad (41)$$

Wenn $\gamma < \frac{4}{3}$, haben wir

$$K + H > \Omega.$$

so daß kein Bruchteil der Kontraktionsenergie für die Strahlung übrigbleibt. Dies ist ziemlich belanglos, wenn wir die Strahlung des Sternes

auf die im Innern des Atoms aufgespeicherte Energie zurückführen. Wichtiger aber ist es, daß der Stern unstabil wird, wenn $\gamma < \frac{4}{3}$ ist.¹⁾ Wir dürfen darum annehmen, daß in einem wirklichen Stern $\gamma > \frac{4}{3}$ ist. Dies ist natürlich auch zu erwarten, da ein großer Teil der Moleküle aus einzelnen Elektronen besteht, für welche $\gamma = \frac{5}{3}$ ist.

Der maximale Wert von γ ist $\frac{5}{3}$, wenn die Materie keine andere Energie enthält als die translatorische Bewegung der unabhängigen Moleküle. Infolgedessen ist der minimale Wert von $K = \frac{1}{2} \beta \Omega$ und deshalb ist

$$K + H > (1 - \frac{1}{2} \beta) \Omega,$$

so daß die aus der Kontraktion freiwerdende Energie, welche für Strahlungen zur Verfügung steht, nicht mehr als $\frac{1}{2} \beta \Omega$ beträgt.

In einem Stern ist ein ganz beträchtlicher Teil der Wärme nicht in der Materie, sondern im Äther aufgespeichert. Es ist wichtig zu beachten, daß dieser Umstand die Bedingungen wesentlich anders gestaltet als diejenigen in heißen Körpern, die uns geläufiger sind. In einer rotglühenden Masse von Eisen ist die im Äther befindliche Energie nicht mehr als der billionste Teil des Ganzen. Wenn die Temperatur steigt, so nimmt die materielle Wärme ungefähr mit der ersten Potenz der Temperatur zu, dagegen die Ätherwärme entsprechend der vierten Potenz. So wird schließlich das Verhältnis gerade umgekehrt. Aber die Riesensterne haben solche Massen, daß die zwei Sorten von Wärme ungefähr von gleicher Intensität sind, da das Verhältnis $(1 - \beta) : \frac{1}{2} \beta$ niemals übermäßig groß oder klein wird. Wir glauben, daß dieses Gleichgewicht zwischen der Energie, soweit sie im Äther und soweit sie in der Materie ihren Sitz hat, die Gleichförmigkeit der Sternmasse verursacht hat. Es ist dies dasselbe Kriterium, das wir in § 6 konstatiert haben, jedoch von einem etwas anderen Standpunkte aus betrachtet.

Der Stern ist voll eingeschlossener Ätherenergie, die gewissermaßen in einem schwach durchlässigen Sieb sich befindet. Nur aus der sehr großen Undurchlässigkeit resultiert es, daß die Energie zurückgedämmt wird, und in dem vergleichsweise geringen Umfange, den wir beobachten, entweichen kann. In der früheren Theorie nahm man an, daß Konvektionsströmungen notwendig seien, um fortgesetzt die heißere Materie an die Oberfläche zu bringen und die sich abkühlende Schicht zu ersetzen. Wir sehen jetzt, daß dieser Mechanismus überflüssig ist, und daß die Funktion der Materie eher darin besteht, den

¹⁾ Dies habe ich in meiner Diskussion der radialen Pulsationen der Sterne gezeigt (Monthly Notices R. A. S. 79, 2, § 7). Das Resultat ist auch von anderen Autoren auf Grund der Theorie des adiabatischen Gleichgewichts abgeleitet worden.

gewaltigen Strom von Hitze, der aus dem Innern bricht, zurückzudämmen, als noch seinen Transport zu fördern. Aus diesem Grunde ist das Gleichgewicht ein Strahlungsgleichgewicht und kein konvektives.

Wenn wir einen Riesenstern der Masse 1,5 und der effektiven Temperatur 6000° ins Auge fassen, so finden wir auf Grund von (40)

$$\Omega_{6000} = 1,0 \cdot 10^{48} \text{ Erg.}$$

Da der Radius wie T_0^{-2} variiert, haben wir

$$\Omega_{6000} - \Omega_{3000} = 0,75 \cdot 10^{48} \text{ Erg.}$$

Von dieser Kontraktionsenergie ist höchstens der Bruchteil $\frac{1}{2}\beta$ für Strahlung verfügbar, d. h.

$$3,1 \cdot 10^{47} \text{ Erg.}$$

Nun hat dieser Stern die absolute Größe $-0^m.3$, und strahlt $5,5 \cdot 10^{35}$ Erg pro Sekunde oder $1,75 \cdot 10^{43}$ pro Jahr aus. Infolgedessen wird, wenn keine andere Energiequelle zur Verfügung steht, seine effektive Temperatur von 3000° auf 6000° in nicht mehr als 18000 Jahren steigen. Dies entspricht dem Übergang vom Typus *M* zum Typus *G*. Die ganze Phase als Riesenstern würde in weniger als 80000 Jahren durchlaufen.

Dieses Resultat hängt in keinem entscheidenden Umfange von Einzelheiten unserer Theorie ab. Wenn wir die gewöhnliche Schätzung des Alters der Sonne aus der Kontraktionshypothese heranziehen, d. h. 20000000 Jahre, und in Erwägung ziehen, daß in dem Stadium als Riesenstern die Ausstrahlung hundertmal schneller erfolgt als in dem gegenwärtigem Zustande (wie er der Rechnung zugrunde liegt), so verifizieren wir sofort diese Größenordnung.

Ich glaube, daß die Konstanz der Perioden der Cepheiden uns unmittelbar lehrt, daß die Geschwindigkeit der Kontraktion höchstens $\frac{1}{500}$ derjenigen ist, wie sie von der Kontraktionshypothese¹⁾ gefordert wird. Diejenigen allerdings, welche noch glauben, daß die Cepheiden Doppelsterne sind, werden diese Schlußweise bestreiten.

Wenn Kontraktion nicht die Hauptquelle der Sternenergie ist, können wir kaum einige Spekulationen darüber umgehen, welches die unbekannte Quelle sein mag. Ich glaube, daß wir nicht ganz und gar die Möglichkeit abweisen dürfen, daß ein Stern dauernd Energie aus dem interstellaren Raum in irgend einer rätselhaften Weise aufnimmt. Ich will jedoch diese Möglichkeit hier außer Betracht lassen. Gesetzt, daß die Energiequelle ausschließlich in der Sternmaterie enthalten ist, so wissen wir genau, wieviel Energie zur Verfügung steht,

¹⁾ Monthly Notices R. A. S. 79, 19.

da die Masse des Sterns zugleich ein Maß aller Energie ist, welche er enthält. Die Sonne enthält z. B. $1,75 \cdot 10^{54}$ Erg, also ausreichend, um die Strahlung im gegenwärtigen Umfange für $14,6 \cdot 10^{12}$ Jahre zu erhalten. Es sei bemerkt, daß diese äußerste Zeitskala beträchtlich kürzer ist als die Zeitspanne, welche für die Sternbewegungen im Sternsystem gefordert wird, damit diese ein statistisches Gleichgewicht erreichen. Es sind anscheinend zwei Theorien möglich, und zwar daß die Energie freigegeben wird

1. durch Verwandlung der Elemente,
2. durch paarweise Vernichtung der Elektronen.

Im ersten Falle stünden wahrscheinlich nicht mehr als 1 Proz. der Gesamtenergie zur Verfügung. Im zweiten Falle würde die gesamte Energie extrahiert und der Stern allmählich sich verflüchtigen. Entsprechend der zweiten Theorie müssen die Zwergsterne schon beträchtlich weniger Masse enthalten als die Riesensterne, da sie ihre Substanz ausgestrahlt haben. Entsprechend der ersten Theorie dagegen würde der Massenverlust ganz unbedeutend sein.

Die experimentellen Untersuchungen von F. W. Aston zeigen deutlich, daß alle Atome aus Protons (Wasserstoffkerne) und Elektronen bestehen. Das Gewicht des freien Proton ist praktisch das Atomgewicht des Wasserstoffes 1,008; aber gebunden, wenigstens in den Fällen einfacher Elemente, ist das Gewicht des Proton 1,000, da die Atomgewichte der Elemente ganzen Zahlen sehr nahe liegen. Folglich, wenn diese Elemente aus Wasserstoff bestehen, so verschwindet 0,8 Proz. der Masse, und dieser Massenbetrag muß in der Energie enthalten sein, welche bei der Vereinigung freigegeben wird. Ich nehme versuchsweise an, daß der Aufbau der Elemente vom Wasserstoff aufwärts in dem Stern vor sich geht und die Energie liefert, die der Stern ausstrahlt. Ich bin mir wohl bewußt, daß ernsthafte thermodynamische Argumente gegen diesen Gesichtspunkt sprechen, gegenüber denen es schwierig sein wird, sich zu rechtfertigen. Aber das Problem stellt sich mir folgendermaßen dar. Wir können nicht annehmen, daß die komplexe Struktur der höheren Elemente in ihrer vollkommenen Form sofort zustande kommt. Sie müssen zu irgend einer Zeit aus Elektronen und Protons, aus denen sie sich aufbauen, zusammengesetzt worden sein. Wo ist dieser Aufbau erfolgt? Ich kann mir keine wahrscheinlichere Möglichkeit vorstellen als die, daß es im Innern der Sterne vor sich gegangen ist. Von thermodynamischer Seite wird eingewandt, daß die dort zur Verfügung stehende Temperatur für diesen Zweck nicht ausreicht. Aber wir finden überhaupt nirgendwo sonst höhere Temperaturen und stehen

der Tatsache gegenüber, daß dieser Aufbau der Elemente tatsächlich stattgefunden hat. Da wo diese Bildung vor sich geht, wird jedenfalls ein sehr großer Betrag von Energie freigesetzt, und das ist gerade dasjenige Symptom, welches wir bei den Sternen wahrnehmen, und für welches wir keine andere adäquate Erklärung haben.

Für einen Stern, der sich im stationären Zustande befindet, muß der in der Zeiteinheit erzeugte Betrag von Energie der in der Zeiteinheit vom Stern abgegebenen Energie gleich sein. Von dieser Seite aus setzt eine Kritik an, welche J. H. Jeans¹⁾ gegenüber meiner Theorie des Strahlungsgleichgewichts erhoben hat. Er hält mir entgegen, daß eine Relation der Gestalt (28) nicht bestehen kann, welche die Strahlung als eine Funktion der Masse ausdrückt, da die Strahlung bestimmt wird von dem Mechanismus der Energieerzeugung, welcher gerade von Prozessen abhängt, die wir nicht kennen. Er behandelt zur Illustration einen hypothetischen Stern, der aus hochradioaktivem Material besteht und der Energie in viel höherem Betrage pro Zeiteinheit erzeugen würde, als es nach Formel (29) der Fall ist. Dieser Einwand ist deswegen fehlerhaft, weil der intensiv radioaktive Stern sich nicht in einem stationären Zustande befindet. Wir glauben aber, daß die Sterne in Wahrheit einem Gleichgewichtszustande sehr nahe sind, und folglich muß die Größe L gleich der in der Zeiteinheit aus dem Innern der Atome im Sterne freiwerdenden Energie sein. Diese Bedingung braucht jedoch nicht erfüllt zu sein für hypothetische Sterne unserer eigenen Erfindung. Jeans Stern, welcher Energie schneller erzeugt als er ausstrahlen kann, würde sich unendlich ausdehnen und in Stücke zerspringen²⁾.

¹⁾ Monthly Notices 75, 27.

²⁾ Nach der Niedertrift dieser Abhandlung habe ich die Gelegenheit gehabt, diese Fragen mit Herrn Prof. Nernst durchzusprechen, und ich füge diese Bemerkungen hinzu, um die für die Verschiedenheit unserer Auffassung entscheidenden Punkte präzise zu kennzeichnen.

Gibt E an, wieviel Energie aus dem Innern der Atome im Stern pro Zeiteinheit frei wird, L , wieviel Energie emittiert wird, so stimmen wir darin überein, daß in den Sternen die aus der Kontraktion gewonnene Energie relativ geringfügig ist, so daß angenähert $E = L$ gesetzt werden kann. Es bestehen folglich zwei verschiedene Möglichkeiten, das Problem der Strahlung der Sterne anzugreifen; entweder studiert man das Verhalten von L (wie es in diesem Aufsatz der Fall ist), oder aber das Verhalten von E (wie das Prof. Nernst tut). Es erhebt sich dann die entscheidende Frage: Nehmen wir an, daß wir einen Riesenstern vor uns haben, in welchem anfangs $E \neq L$ ist, wie wird dieser Stern einen stabilen Zustand erreichen? Wird sich E so ändern, daß es sich der Größe L nähert, wie ich vermute? Oder wird sich L so ändern, daß es den Wert von E erreicht, wie Nernst annehmen muß? Aus Gründen, die ich in dieser Untersuchung aussenbisher nicht anführen will, glaube ich, daß eine Expansion oder Kontraktion des Sternes L nicht ändern wird; es muß sich darum notwendig E mit

Da in den wirklichen Sternen das Maß der aus dem Innern freiwerdenden Energie der Größe L gleich ist, so müssen irgendwelche Mittel bestehen, durch welche dieser Gleichgewichtszustand sich automatisch herstellt. L ist eine Funktion der Masse und kann nicht dem jeweiligen Zustande angepaßt werden, folglich muß es der Mechanismus der Energieerzeugung sein, welcher kontrollierbar sein muß. Es besteht keine Schwierigkeit, einen Ausgleich zu erreichen, wenn die Geschwindigkeit der Energieerzeugung aus dem Innern des Atoms mit der Temperatur oder Dichte zunimmt. Denn nehmen wir an, daß dieser Ausgleich gestört wird, so daß der Stern mehr Wärme erzeugt als er emittieren könnte, so würde dieser Überschuß an Energie im Stern stecken bleiben und eine Expansion hervorrufen; infolgedessen würde seine Temperatur und Dichtigkeit abnehmen. Die aus dem Innern der Atome entstehende Energie würde entsprechend der Temperatur und Dichte abfallen, und es würde sich automatisch der Zustand wieder dem Gleichgewichtsverhältnis nähern.

H. N. Russell hat darauf hingewiesen, daß es möglich ist, auf diese Weise die Erscheinung der δ Cephei-Veränderlichen zu erklären, wenn man sie als pulsierende Sterne auffaßt. Je nachdem der Stern sich kontrahiert oder expandiert, wird die Ergiebigkeit der Quelle der aus dem Atominnern stammenden Energie entsprechend zu- oder abnehmen. Die Zunahme fällt in die Epoche höchster Temperatur und die Abnahme in diejenige der niedrigsten Temperatur. Folglich ereignet sich diese Variation in der richtigen Phase, um mechanische Arbeit zu leisten, und wird dahin streben, die mechanische Energie der Pulsation zu erhöhen oder aufrecht zu erhalten. Es ist interessant, den vollkommenen Zyklus der Argumente im Zusammenhang mit den Cepheiden noch einmal zu betrachten.

1. Wenn man zugibt, daß δ Cephei ein pulsierender Stern ist (kein Doppelstern), so gibt seine fast konstante Periode einen direkten Beweis dafür, daß er über eine Energiequelle verfügt, die nicht mit der Kontraktion zusammenhängt.

2. δ Cephei ist praktisch in einem Gleichgewichtszustand, wie die Konstanz der Periode beweist, und damit die Neigung zu einem Gleichgewichtszustand stabil ist, muß die unbekannte Energiequelle intensiver fließen, wenn die Temperatur oder Dichte zunimmt.

Dichte und Temperatur ändern. Auf der anderen Seite ist es die Auffassung von Nernst, daß das Freiwerden der Energie aus dem Innern der Atome nicht von der Temperatur und Dichte merklich abhängen kann (es sei denn unter viel extremeren Bedingungen als die im Innern eines Sternes bestehenden), so daß infolgedessen notwendigerweise L mit Temperatur und Dichte veränderlich sein müsse.

3. Diese Schwankung der Energieerzeugung mit Temperatur und Dichte strebt dahin, eine mechanische Pulsation zu verstärken oder zu unterhalten, so daß das Auftreten pulsierender Sterne zu erwarten ist.

Soweit ich es übersehen kann, ist diese Schlußfolge in ihren einzelnen Schritten streng.

Zusammenstellung von Konstanten und Hauptformeln.

Physikalische Konstanten:

$\mathfrak{K} = 8,29 \cdot 10^7$, $a = 7,06 \cdot 10^{-15}$, $G = 6,66 \cdot 10^{-8}$, $c = 3,0 \cdot 10^{10}$
in CGS-Einheiten und Celsiusgraden.

Astronomische Konstanten: Für die Sonne:

$M = 1,94 \cdot 10^{33}$ g, $R = 6,96 \cdot 10^{10}$ cm, $\varrho_m = 1,378$ gm cm $^{-3}$.

$L = 3,8 \cdot 10^{33}$ Erg pro Sekunde $= 1,20 \cdot 10^{41}$ Erg pro Jahr.

$T_0 = 5860^\circ$; Typus G_0 ; absolute Helligkeit $= +5^M,1$.

Für einen Riesenstern der Masse $1,5 \times$ Sonnenmasse:

Angenommene abs. Helligkeit $= -0^M,3$; $L = 5,5 \cdot 10^{35}$ Erg pro Sek.;

Intensitätsverhältnis für $1^M = (100)^{1/5} = 2,512$.

Hauptformeln:

Dichte der Strahlungsenergie $= a T^4$; Strahlungsdruck $= \frac{1}{3} a T^4$;

$$L = \frac{1}{4} a c T^4 \cdot 4 \pi R^2.$$

Für ein vollkommenes Gas:

$$p = \frac{\mathfrak{K}}{m} \varrho T.$$

Formeln der gegenwärtigen Theorie:

$$L = \frac{4 \pi c G}{k} M (1 - \beta).$$

Für ein vollkommenes Gas (Riesensterne):

$$1 - \beta = 0,0026 M^2 m^4 \beta^4$$

(M in Einheiten der Sonne; m in Einheiten des Wasserstoffatoms).

Für einen Zwergstern ist $(1 - \beta)$ viel kleiner und nicht von der Dichte unabhängig.

$$T_0^4 = \frac{4 g_0 (1 - \beta)}{a \cdot k}$$

$$p = \beta P$$

$$\frac{1}{3} a T^4 = (1 - \beta) P.$$

Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{dP}{dr} = -g\rho$$

$$P = \kappa \varrho^{4/3} \text{ Riesensterne } \}$$

$$P = \kappa \varrho'^{4/3} \text{ Zwergsterne } \}$$

wo $\varrho' = \varrho (1 - \varrho/\varrho_0)^{-1}$.

Für Zwerg- als auch Riesensterne,

$$\kappa = \left(\frac{3 \mathfrak{H}^4 (1 - \beta)}{a m^4 \beta^4} \right)^{1/3}$$

Nur für Riesensterne sind zentrale Temperatur usw.:

$$T_c = 0,852 \frac{m\beta}{\mathfrak{H}} \cdot \frac{GM}{R}$$

$$p_c = 11,03 \beta \cdot \frac{GM^2}{R^4}$$

$$\varrho_c = 12,95 \frac{M}{R^3}$$

$$T_m = \frac{1}{2} \frac{m\beta}{R} \cdot \frac{GM}{R}$$

$$T_c = 1,704 T_m \quad \varrho_c = 54,25 \varrho_m.$$

Energie der Riesensterne:

$$\text{Negative Gravitationsenergie} = \Omega = \frac{3}{2} \frac{GM^2}{R},$$

$$\text{Wärme-Energie der Materie} = \frac{\beta}{3(\gamma-1)} \Omega,$$

$$\text{Wärme-Energie des Äthers} = (1-\beta) \Omega.$$

Absorptionskoeffizient:

$$k = 23 \text{ für } m = 2,8; \quad k = 42 \text{ für } m = 4; \quad k = 130 \text{ für } m = \infty.$$

(Obere Grenze für k , für den Sirius abgeleitet; = 630.)

Maximale Kompressibilität der Materie:

$$\varrho_0 = 4,0 \text{ für } m = 2,8; \quad \varrho_0 = 3,3 \text{ für } m = 4.$$

Observatory Cambridge (England), August 1921.

Über den anomalen Zeemaneffekt¹⁾ (II. Teil).

Von A. Landé in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Oktober 1921.)

Inhalt: § 1. Zurückführung der Dublettermzerlegungen auf eine modifizierte Larmorpräzession. § 2. Aufbau der Triplet- und Einfachtermzerlegungen aus denen der Dubletts. § 3. Die anomalen magnetomechanischen Effekte. § 4. Schlußbemerkungen.

Nachdem im Teil I die komplizierten Zeemantypen auf anomale Grundfaktoren $g \neq 1$ reduziert waren, soll im folgenden versucht werden, die Anomalität der g zurückzuführen auf eine Modifikation des Larmorschen Satzes über die Präzessionsbewegungen von Elektronensystemen im magnetischen Feld. Einen theoretischen Grund für diese Modifikation können wir nicht angeben. Wie bekannt, gelangt man aber bei Verwendung des Larmorschen Satzes auch für beliebig komplizierte Elektronensysteme stets zum normalen Zeemantriplett, so daß irgend eine Modifikation keinesfalls zu umgehen ist. Dasselbe gilt für das anomale Ergebnis $\varepsilon:\mu = 2 \times \text{Normal}$ beim Effekt von Barnett und beim Einstein-de Haas-Effekt nach E. Beck. Unser Ziel ist, die spezielle Form der zu fordernden Modifikation aus den empirischen Zeemantypen bzw. aus ihren Termen abzulesen und den Zusammenhang mit den genannten magnetomechanischen Effekten aufzuzeigen.

§ 1. Nach dem Larmorschen Satz sind (a) alle Elektronenbewegungen im Magnetfeld H die gleichen wie ohne Magnetfeld, falls man sie im Magnetfeld bezieht auf ein Koordinatensystem, welches um die Feldrichtung als Achse rotiert, und zwar (b) mit der Umlaufszahl

$$\omega = \frac{\varepsilon}{4\pi c^2 \mu} \cdot H \quad (1)$$

(normale Larmorpräzession). Diesen Satz kann man in seiner Teilaussage (a) oder (b) modifizieren nach Annahme a oder b.

Annahme a:

Die normale Umlaufszahl ω der Larmorpräzession ist zu ersetzen durch die anomale Umlaufszahl $\omega + \Delta\omega$.

Für Atome in den Dublettermzuständen (Quantenzahlen k und n vgl. I, Tabelle 1) muß man speziell setzen:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega + \Delta\omega} = \pm \frac{1}{2k} \quad (2)$$

¹⁾ Teil I. ZS. f. Phys. 5, 231, 1921. Dort ist in Gl. (4') der Druckfehler $\omega/\omega_0 =$ zu verbessern in $e =$. In Tab. 3 bei (sd_2) ist $\sigma = 12/6$ zu ergänzen.

Das obere Vorzeichen soll dabei für die \mathfrak{x}_1 -Terme mit $k = n$ gelten (zu denen auch der \mathfrak{s} -Term gehört), das untere Vorzeichen für die \mathfrak{x}_2 -Terme mit $k = n - 1$.

Nach (2) wird bei den Doublettermen ($k = n + 1/2 - 1/2$) speziell

$$\frac{o + \Delta o}{o} = \frac{2k}{2n-1}, \quad \frac{\Delta o}{o} = \pm \frac{1}{2n-1}. \quad (3)$$

Wir fassen nun wie in Teil I die von Sommerfeld¹⁾ als „innere“ Quantenzahl eingeführte Zahl k auf als gesamte azimutale Quantenzahl des Atoms um seine invariable Achse (im Gegensatz zu der azimutalen Quantenzahl n des äußersten spektralen Elektrons).

Bei normaler Larmorpräzession o wird dann, wie aus der Theorie des normalen Triplets bekannt, das Maximum der magnetischen Energie, gehörend zur Parallelstellung von invariabler Atomachse und Feldrichtung, bezogen auf $o \cdot h$ als Einheit, gleich

$$\bar{e} = k = n \pm 1/2 - 1/2 \quad (4)$$

und allgemein bei schiefer Stellung (Winkel Θ zwischen Feld und Atomachse)

$$e = \bar{e} \cdot \cos \Theta, \quad (5)$$

e gibt die Vermehrung der kinetischen Atomenergie durch die Präzession an, während die potentielle Energie vom Feld unabhängig ist.

Nun lassen wir die normale Präzession o in die anomale $o + \Delta o$ übergehen, wobei aber die maximale Energie $\bar{E} = \bar{e} o h$ ihren Wert unverändert beibehalten soll.

Das ist, wegen der um Δo veränderten Präzessionszahl, nur möglich, wenn gleichzeitig der Winkel Θ von der Parallelstellung aus in den Wert $\bar{\Theta}$ übergeht, entsprechend der Gleichung

$$\bar{E} = k \cdot o \cdot h = k \cdot (o + \Delta o) \cdot h \cdot \cos \bar{\Theta}. \quad (6)$$

Bei dem genannten Prozeß muß demnach

$$\cos \bar{\Theta} = \frac{o}{o + \Delta o} = \frac{2n-1}{2k} \quad (7)$$

als äußerste Stellung statt der Parallelstellung resultieren. Die äquatoriale Quantenzahl m des Atoms in dieser neuen äußersten Stellung ist dabei, da k die Gesamtimpulsquantenzahl angibt, gleich

$$\bar{m} = k \cdot \cos \bar{\Theta} = \frac{2n-1}{2} = n - 1/2. \quad (8)$$

Da wegen der Koppelung von Atom und Äther nach Rubinowicz die äquatoriale Quantenzahl m sich nur um ganze Einheiten ändern

¹⁾ A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **63**, 221, 1920. Atombau und Spektrallinien, 2. Aufl., S. 541.

darf, erhält man für die möglichen Werte, ausgehend von dem Maximalwert \bar{m} , die Reihe:

$$m = n - 1/2, n - 3/2, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(n - 3/2), -(n - 1/2), \quad (9)$$

welche in Teil I Gl. (7) ohne Begründung eingeführt werden mußte, und die jetzt als Folge von (2) (6) [bzw. (2') (6') s. u.] erscheint.

Die zu (9) gehörigen Stellungen der Atomachse im Feld sind wegen der von der Größe der Larmorpräzession unabhängigen Beziehung

$$\cos \Theta = m:k \quad (10)$$

(k = gesamte azimutale Quantenzahl, m = äquatoriale Quantenzahl)

gegeben durch

$$\cos \Theta = \frac{n - 1/2}{k}, \frac{n - 3/2}{k}, \dots, \frac{1/2}{k}, -\frac{1/2}{k}, \dots, -\frac{n - 3/2}{k}, -\frac{n - 1/2}{k}. \quad (10')$$

Die auf $o.h$ als Einheit bezogenen kinetischen Präzessionsenergien werden, wegen der von der Größe der Larmorpräzession unabhängigen Beziehung $e:\bar{e} = \cos \Theta:\cos \bar{\Theta}$:

$$e = k, k \cdot \frac{2n-3}{2n-1}, \dots, k \cdot \frac{1}{2n-1}, -k \cdot \frac{1}{2n-1}, \dots, -k \cdot \frac{2n-3}{2n-1}. \quad (11)$$

Wegen (10) können dabei nur diejenigen Werte e und m real auftreten, bei denen

$$m \leq k \quad (12)$$

ist. Bei den \mathfrak{x}_2 -Termen mit $k = n - 1$ können z. B. aus diesem Grunde die Maximalwerte \bar{e} und \bar{m} selbst nicht real in Erscheinung treten, sondern haben nur als ideale Maximalwerte formale Bedeutung.

In (11), (9), (12) haben wir die magnetischen Aufspaltungen der Dubletterme, die sich in Teil I durch Analyse der empirischen Zeemantypen ergaben, wiedergefunden. Man sieht auch sofort, daß ein \mathfrak{s}_2 -Term nicht existieren kann; denn für ihn sind wegen $k = 0$ überhaupt keine Stellungen $\cos \Theta$ nach (10') real möglich, bei beliebig schwachem Magnetfeld.

Beim normalen Zeemaneffekt ($o.h$ als Energieeinheit) ist der Quotient $e:m = g = 1$. Beim anomalen Zeemaneffekt $[(o + \mathcal{A}o).h$ als Energieeinheit] ist der Quotient

$$g = e:m = (o + \mathcal{A}o):o, \quad (13)$$

d. h.: Die in Teil I auftretenden anomalen Aufspaltungsfaktoren g zeigen nach Auffassung (a) das Verhältnis $(o + \mathcal{A}o):o$ der anomalen zur normalen Präzessionszahl an.

Statt nach Annahme (a) ein $\mathcal{A}o$ zur Larmorpräzession o hinzuzufügen, kann man auch o unverändert lassen, dafür aber einführen die

Annahme b:

Das Atom erhält eine Zusatzrotation der Umlaufszahl $\Delta\omega$ um seine mit o präzessierende Achse, wobei $\Delta\omega = \text{const.} \cos \Theta$.

Beim Foucaultschen Pendel in verschiedenen Breiten Θ (vom Pol aus gerechnet) wäre $\text{const.} = -o$, nämlich $\Delta\omega = -o \cdot \cos \Theta$, falls o die Umlaufszahl der Erde bedeutet. Hier dagegen bleiben alle vorigen Betrachtungen (a) unverändert, wenn man das obige Δo auffaßt als Abkürzung für den Ausdruck $\Delta\omega : \cos \Theta$, also

$$(\Delta\omega)_b = (\Delta o)_a \cdot \cos \Theta. \quad (13')$$

Statt aus (2) (6) kann man (9) (11) (12) jetzt ableiten aus

$$\frac{\Delta\omega}{o} = \pm \frac{1}{2k} \quad (2')$$

$$\bar{E} = koh = kh(o \cos \Theta + \Delta\omega). \quad (6')$$

Die verschobenen π -Komponenten der anomalen Zeemantypen weisen nach dem Analogieprinzip direkt auf eine solche Veränderung $\Delta\omega$ der Periode ω des Strahlers hin. Wir möchten deshalb der Auffassung b vor der Auffassung a den Vorzug geben.

§ 2. Die magnetische Aufspaltungsreihe der e (im Maß $o \cdot h$) eines Spektralterms ist bestimmt, wenn gegeben sind die (idealen) Maximalwerte \bar{e} und \bar{m} und dazu die Größe k , welche nach (12) gewisse Werte von m nicht real auftreten läßt. Die Aufspaltungsreihe heißt dann nämlich (wie auch schon in Teil I benutzt):

$$\left. \begin{array}{l} \text{und} \\ e = m \cdot g \quad \text{mit} \quad g = \bar{e} : \bar{m} \\ m = \bar{m}, \bar{m} - 1, \bar{m} - 2, \dots - (\bar{m} - 1), -\bar{m} \end{array} \right\} \quad (14)$$

mit der Beschränkung $m \leq k$

Die Dublettaufspaltungen sind z. B. nach obigem bestimmt durch

$$\bar{e} = k, \bar{m} = n - 1/2 \quad (k = n \text{ bzw. } k = n - 1). \quad (15)$$

Wir schreiben dies in der nach (4) sachgemäßen Form:

$$\bar{e} = n \pm 1/2 - 1/2, \bar{m} = n - 1/2. \quad (16)$$

Speziell fehlt der s_2 -Term, d. h.

$$\bar{e} = 1 + 1/2 - 1/2 \text{ tritt auf, } (e = 1 - 1/2 - 1/2 \text{ fehlt}). \quad (16')$$

Durch Addition und Subtraktion von (16) (16') gelangt man nun zu folgendem Formelsystem:

$$e = (n \pm 1/2 - 1/2) \pm (1 + 1/2 - 1/2), \quad \bar{m} = (n - 1/2) \pm (1 - 1/2). \quad (17)$$

Wir fügen noch folgendes ähnlich gebaute Formelsystem hinzu:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Mit } f = n - 1, n - 2, \dots, 2, 1, 0 \\ \text{sei } \bar{e} = (f \pm \frac{1}{2n} - 1/2) \pm (1 + \frac{1}{2n} - 1/2), \quad \bar{m} = (f - 1/2) \pm (1 - 1/2) \end{array} \right\} \quad (18)$$

Das sind wegen der Vorzeichen + je vier Formeln, nämlich mit

a) ++, b) +-, c) -+, d) --.

Sie führen zu folgenden für numerische Rechnungen geeigneten Formeln für $g = \bar{e}; \bar{n}$

$$a) g = 1 + \frac{1}{n}, \quad b) g = 1, \quad c) g = 1, \quad d) g = 1 - \frac{1}{n-1}. \quad (17')$$

$$a) g = 1 + \frac{1}{fn}, \quad b) g = 1, \quad c) g = 1, \quad d) g = 1 - \frac{1}{(f-1)n}. \quad (18')$$

Wir behaupten nun, daß (17) (18) bzw. (17') (18') gerade alle Aufspaltungsfaktoren g wiedergeben, die zu einem Einfach-Triplettseriensystem gehören. [In Teil I, Gl. (12) kamen (17'a), (18'a), (17'd) in anderer Schreibweise vor.]

Rechnet man nämlich nach (17') (18') alle g aus, so erhält man die in Tabelle 4 zusammengestellten g -Werte; da jedesmal der Fall

Tabelle 4.

$f \backslash n$	1	2	3	4
f	$\frac{2}{1}$ 1 —	$\frac{3}{2}$ 1 $\frac{0}{1}$	$\frac{4}{3}$ 1 $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{4}$ 1 $\frac{2}{3}$
$n-1$		$\frac{3}{2}$ 1 —	$\frac{7}{6}$ 1 $\frac{2}{3}$	$\frac{13}{12}$ 1 $\frac{7}{8}$
$n-2$			$\frac{4}{3}$ 1 —	$\frac{9}{8}$ 1 $\frac{3}{4}$
$n-3$				$\frac{5}{4}$ 1 —

Tabelle 5.

$f \backslash n$	1	2	3	4
f	$s \begin{pmatrix} 1 \\ S \end{pmatrix}$ — —	$p_1 \begin{pmatrix} s_5 \\ P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ s_2 \end{pmatrix}$ $p_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$d_1 \begin{pmatrix} 3 \\ p_9 \end{pmatrix}$ $D \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ $d_3 \begin{pmatrix} 2 \end{pmatrix}$	$b_1 \begin{pmatrix} 4 \\ b_4 \end{pmatrix}$ $B \begin{pmatrix} 3 \end{pmatrix}$ $b_3 \begin{pmatrix} 2 \end{pmatrix}$
$n-1$		$p_2 \begin{pmatrix} s_4 \\ s_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ — —	$d_2 \begin{pmatrix} p_6 \ p_8 \\ p_5 \ p_{10} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ $p_7 \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$	$b_2 \begin{pmatrix} 3 \end{pmatrix}$. .
$n-2$			$\left\{ \begin{pmatrix} p_4 \\ p_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$ $p_1 \begin{pmatrix} 0 \end{pmatrix}$. . .
$n-3$				$b_0 \begin{pmatrix} 0 \end{pmatrix}$ — —

(b) und (c) den gleichen Wert g , nämlich $g = 1$ ergibt, enthält jede Zelle der Tabelle nur drei Eintragungen. In den drei ersten Spalten für $n = 1, 2, 3$, finden sich in der Tat alle beim Hg und beim Ne analysierten Aufspaltungsfaktoren¹⁾ wieder, wie man aus der zugeordneten Tabelle 5 sieht. Die „Einfachterme“ des Hg sind dort mit S, P, D, \dots , die „Tripletterme“ des Hg mit $s, p_1, p_2, p_3, d_1, d_2, d_3 \dots$ bezeichnet; auch die Neon-Terme sind in Paschens Bezeichnung angeführt, aber mit deutschen Buchstaben. Hinter die Termnamen sind in Tabelle 5 noch die empirisch bekannten Werte k in Klammern beigelegt, welche mit den g zusammen die realen Aufspaltungsreihen

¹⁾ A. Landé, Phys. ZS. 22, 417, 1921.

bestimmen. Z. B. sieht man beim Vergleich von Tabelle 4 und 5, daß der Hg-Term d_2 und die Ne-Terme p_6 und p_8 die gleiche Term-aufspaltungsreihe $e = 0, \pm 7/6, \pm 14/6$ besitzen. Auch die zugefügten Zahlen (k) zeigen eine gewisse, wenn auch nicht vollkommene Ordnung, woraus hervorgeht, daß das Schema wohl nicht als endgültig zu betrachten ist.

Im besonderen sind beim Hg die „Einfachterme“ X durch (17b, c), die „Tripletterme“ x_1, x_2, x_3 durch (17a), (18a), (17d) dargestellt. Konsequenter wäre also der s-Term als s_1 zu bezeichnen, während für die empirisch fehlenden Terme s_2 und s_3 auch in der Tabelle kein Platz ist, d. h.: Aus (17) (18) folgt, daß es nur **einen** s-Term geben kann. Da der Wert $g = 1$ von dem allgemeinen Formelsystem (17) (18) mitumfaßt wird, drängt sich die Auffassung auf, daß diese „Einfachterme“ auch beim Hg, wie beim Ne, mit den „Triplettermen“ eine enge Einheit bilden, in welcher der Wert $g = 1$ als zufälliges Resultat von Vorzeichenvertauschungen keine wesentlich bevorzugte Rolle spielt; dafür spricht auch die Möglichkeit wechselseitiger Kombinationen von „Einfach“- mit „Triplettermen“. Übrigens sind die beim Hg und Ne auftretenden „Einfachterme“ als „unecht“ zu bezeichnen, weil bei ihnen $k < n$ ist, im Gegensatz zu den „echten Einfachtermen“ des Wasserstoffs, bei welchem k mit n übereinstimmt.

Eine Voraussage, wie die höheren Terme des Neonspektrums in die Spalte $n = 4$ von Tabelle 5 einzuordnen sind, ist eindeutig nur für den Term d'_4 ($k = 4$) und d_6 ($k = 0$) möglich. Für die Bergmannterme des Triplett-Hg-Spektrums erwartet man dagegen, wie schon in Teil I, Gl. (11), (12') angedeutet, folgende Aufspaltungsreihen (Tabelle 6), denen wir der Vollständigkeit halber die Aufspaltungsreihen der Dublett-Bergmannterme zufügen. Denn nachdem die Bergmannterme der Triplettts durch Saunders¹⁾, die der Dublettts durch Meissner²⁾ isoliert sind, ist auch ihre magnetische Zerlegung ins Bereich des Möglichen gerückt.

Tabelle 6.

Dublettterme							Tripletterme							
	n	$k \backslash m$	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$	$\pm 7/2$		n	$k \backslash m$	0	± 1	± 2	± 3	± 4
b_1	4	4	$\pm 4/7$	$\pm 12/7$	$\pm 20/7$	$\pm 28/7$	b_1	4	4	0	$\pm 5/4$	$\pm 10/4$	$\pm 15/4$	$\pm 20/4$
b_2	4	3	$\pm 3/7$	$\pm 9/7$	$\pm 15/7$	—	b_2	4	3	0	$\pm 13/12$	$\pm 26/12$	$\pm 39/12$	—
							b_3	4	2	0	$\pm 2/3$	$\pm 4/3$	—	—

¹⁾ F. A. Saunders, *Astrophys. Journ.* **51**, 23, 1920.

²⁾ K. W. Meissner, *Ann. d. Phys.* **65**, 378, 1921.

§ 3. Von den magneto-mechanischen Effekten betrachten wir den einfacheren von Barnett¹⁾, der in folgender idealisierten Weise beschrieben werden möge.

Wird ein diamagnetischer Körper in mechanische Drehung versetzt, so werden die mit dem Körper fest verbundenen Atomachsen gegen den Raum eine Präzessionsbewegung ausführen, so daß der Körper zu einem Magneten wird. Dieser Magnetismus muß aber aufgehoben werden durch ein der mechanischen Drehachse paralleles Magnetfeld H von solcher Stärke, daß die mechanisch erzwungene Präzession durch eine entgegengesetzte magnetische Larmorsche Präzession rückgängig gemacht wird. Ist ω die mechanische Rotationszahl, so ist der absolute Betrag von H nach dem Larmorschen Satz aus der Gleichung

$$\omega = \frac{e}{4\pi c^2 \mu} \cdot H \quad (1)$$

zu bestimmen. Das Experiment zeigt aber, daß bereits der halbe Betrag der normal zu erwartenden Feldstärke den durch mechanische Drehung erzeugten Magnetismus neutralisiert. Dies deuten wir so:

a) Die vom Feld H erzeugte Präzession hat nicht die Larmorsche Umlaufszahl ω , sondern $\omega + \Delta\omega = 2 \cdot \omega$, oder in der andern (vorzuziehenden) Auffassung:

b) Außer der Larmorpräzession ω erzeugt das Feld noch eine Rotation $\Delta\omega = \omega \cdot \cos \Theta$ des Atoms um seine präzessierende Achse (gleich aber mit entgegengesetztem Drehungssinn wie beim Foucaultschen Pendel).

Gerade dieses Resultat erwartet man nun nach Ausweis des anomalen Zeemaneffekts für Atome im δ -Term- oder s -Termzustand. Denn das Verhältnis $(\omega + \Delta\omega) : \omega$ ist nach (13) (13') gleich dem Aufspaltungsfaktor g , und g ist bei den δ - und s -Termen gleich 2 (vgl. Anmerkung S. 239 in Teil I). Entsprechend kann das Ergebnis des Einstein-de Haas-Effekts²⁾ nach den exakten Versuchen von Beck³⁾ gedeutet werden.

Es sei noch auf die Folgerung hingewiesen, daß Körper, welche den s -Termzustand ($g = 1$) als unerregten Ausgangszustand besitzen, einen normalen Barnett- und Einstein-de Haas-Effekt besitzen sollten. Ferner sollte in „starken“ Feldern eine dem Paschen-Back-Effekt

¹⁾ S. J. Barnett, Phys. Rev. **6**, 239, 1915; **10**, 7, 1917. J. G. Stewart, Phys. Rev. **11**, 100, 1918.

²⁾ Einstein und de Haas, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 152, 1915.

³⁾ E. Beck, Ann. d. Phys. **60**, 109, 1919.

analoge Verwandlung des anomalen in den normalen magnetomechanischen Effekt eintreten.

§ 4. Wir stellen noch einmal die besonderen empirischen Tatsachen zusammen, welche durch die Deutung von Sommerfelds „innerer“ Quantenzahl k als gesamte azimutale Quantenzahl des Atoms um seine invariable Achse (im Gegensatz zu der azimutalen Quantenzahl n des äußersten spektralen Elektrons) verständlich wurden:

a) Die Maximalenergie $\bar{e} = k$ bei den Dublettermen, d. h. $\bar{e} = n$ bei den χ_1 -Termen, $\bar{e} = n - 1$ bei den χ_2 -Termen (vgl. II, § 1).

b) Die allgemeine Gleichung $m \leq k$, welche das Fehlen der idealen Maximalwerte \bar{e} bei den Zerlegungen der Terme $k < n$ erklärt (vgl. II, § 1).

c) Die Zusatzregel (C') von Teil I, welche das Verschwinden der π -Komponenten in der Bildmitte bei den Kombinationen $k' - k'' = 0$ verlangt (vgl. I, § 5).

d) Die Zusatzregel (B') (vgl. Phys. ZS. I. c.), welche die Kombination $k' = 0$ mit $k'' = 0$ verbietet.

Die Begründung von (d) soll hier nachgeholt werden: Man denke sich den Drehimpuls des Atoms dargestellt als axialen Vektor k parallel der invariablen Achse des Atoms. Ändert sich k um ± 1 ($k' - k'' = \pm 1$), so bleibt dabei die Richtung von k' gleich der von k'' (weil keine andere Richtung im Raum ausgezeichnet ist) und es wird nach Rubinowicz eine zirkuläre Welle mit $k' // k''$ als Symmetrieachse ausgestrahlt. Ändert sich k um 0 ($k' - k'' = 0$), so wird nach Rubinowicz eine lineare Welle parallel $k' // k''$ polarisiert ausgestrahlt. Ist aber in letzterem Fall $k' = 0$ und $k'' = 0$, also beide Impulsvektoren k zu einem Punkt zusammengeschrunpft, so kann auch keine lineare Welle auftreten, weil sie keine Richtung im Raume vorfindet, nach der sie ihre Polarisationsrichtung orientieren könnte.

Wollte man statt k etwa n als Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl ansprechen, was ja wegen der Serienauswahlregel $n' - n'' = \pm 1$ nahe liegt [aber auch für k gilt nach Sommerfeld eine Auswahlregel $k' - k'' = 0, \pm 1$], so würde die Erklärung der unter a), b), c), d) angeführten empirischen Tatsachen auf besondere Schwierigkeiten stoßen. Ein weiteres Kriterium, ob k oder n den Gesamtimpuls darstellen, würden magnetische Messungen am Hg-Dampf geben, dessen Grundterm 1,5 S die Werte $k = 0$ und $n = 1$ hat.

Bemerkungen zu Herrn Kurt Wolters Arbeit „Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck“.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 16. Oktober 1921.)

In dieser Zeitschrift veröffentlichte vor kurzem Herr Wolter¹⁾ die Resultate seiner interessanten Untersuchungen über den im Titel mitgeteilten Gegenstand, die sich, soweit es die Beobachtungen bei normalem Druck betrifft, im wesentlichen mit meinen früheren Resultaten²⁾ im Einklang befinden. In folgenden drei Punkten jedoch muß ich dem Verfasser entgegnen.

1. Herr Wolter behauptet im vorletzten Absatze seiner Arbeit, daß das von ihm gefundene Resultat, daß die sukzessiven verschiedenen Ladungen desselben Teilchens sich stets angenähert wie ganze Vielfache einer Grundladung verhalten, auch wenn diese Ladung den Wert $4,8 \cdot 10^{-10}$ unterschreitet, zwar mit den Beobachtungen von Millikan, Regener, Radel, Bär und Luchsinger übereinstimme, nicht aber mit den meinigen. Diese Behauptung muß offenbar auf einem Mißverständnis seitens des Herrn Wolter beruhen. Tatsächlich habe ich nämlich über diese Frage überhaupt nirgendwo eine Behauptung aufgestellt, schon aus dem Grunde, weil ich Umladungsmessungen an einem Einzelteilchen nie angestellt habe. Wohl aber habe ich behauptet, daß die an verschiedenen Teilchen gemessenen Ladungen sich nicht alle als ganzzahlige Vielfache eines Quantums auffassen lassen, was mit Herrn Wolters Beobachtungen, sowie denen der übrigen zitierten Autoren völlig übereinstimmt.

2. Herr Wolter behauptet, daß die aus der Brownschen Bewegung resultierenden verschiedenen Ladungswerte an einem Teilchen ebenfalls angenähert ganzzahlige Vielfache einer Grundladung seien. Da Herr Wolter ebenso wie Herr Radel zur Messung der Brownschen Bewegung nur 10 Beobachtungen heranzieht, fehlt dieser Behauptung die nötige Grundlage, was ich bereits in meiner Entgegnung auf Herrn Radels Arbeit³⁾ (Absatz 3) begründet habe, und daher hier nicht nochmals wiederholen will; auch fehlt jede zahlenmäßige Begründung für diese Behauptung.

¹⁾ K. Wolter, ZS. f. Phys. **6**, 339, 1921.

²⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys. **60**, 77, 1919; ebenda **63**, 521, 1920.

³⁾ R. Fürth, ZS. f. Phys. **3**, 422, 1920.

3. Herr Wolter sagt nicht, ob er meine seinerzeit angegebene Korrektur¹⁾ für die Beweglichkeitsbestimmung aus der Brownschen Bewegung nach der Weisschen Methode angewendet hat oder nicht deren Außerachtlassung eine systematische Verfälschung der Ladungswerte herbeiführen muß. Ich weise darauf hin, daß ich in neuester Zeit eine eingehende Theorie dieser Korrektur gegeben habe, von der sich ein kurzer Abriß in dem Bericht über den diesjährigen Deutschen Physikertag in Jena in der Physikalischen Zeitschrift findet.

Prag, im Oktober 1921.

¹⁾ R. Fürth, Ann. d. Phys. **59**, 409, 1919.

Eine Antwort zu meinem Vortrag über Tonerzeugung.

Von **Karl Uller** in Gießen.

(Eingegangen am 24. Oktober 1921.)

Schon bald hat sich zu der genannten Mitteilung¹⁾ eine kritische Stimme²⁾ erhoben. In seiner von ihm angezogenen Arbeit in den Annalen der Physik erörtert der Verfasser sehr eingehend den Überlagerungseffekt zweier gangverschobener und genau gegeneinander laufenden, einfachen Planwellen mit den Amplituden 1 und r . Im Falle positiver Werte von r spricht er von „Energiestauung“, im Falle negativer von „Energieentziehung“. Woraus sich r bestimmt, wird ganz offen gelassen. Er definiert aber (S. 334) ganz allgemein „die Reflexion als eine Zustandsänderung in den Schwingungsvorgängen eines Mediums, die durch eine Diskontinuitätsfläche hervorgerufen wird, d. h. durch eine solche Fläche, an der die Funktion, welche den Schwingungszustand des Mediums darstellt, eine Unstetigkeit aufweist oder, was dasselbe besagt, an der die Zustandsänderungen, die den Schwingungsvorgängen entsprechen, einen Sprung erleiden“. Weiter im Text merkt man, daß damit gemeint ist: das Wesentliche jeder Reflexion ist sprunghafte Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, gleichviel, wodurch sie hervorgerufen ist! Nimmt sie stark ab, so findet daselbst eine „Energiestauung“ statt. „Es wird diese Art der Reflexion durch jeden beliebigen, eine Unstetigkeit in dem schwingenden Medium bedingenden Umstand hervorgerufen, der die weitere gleichmäßige Ausbreitung der Schwingungsenergie hindert“ (S. 335). Nimmt sie stark zu, so erfolgt „durch Erleichterung der Ausbreitung Energieentziehung“. „Dieser Fall ist an dem offenen Ende einer Röhre verwirklicht. Während sich innerhalb der Röhre die Schwingungsenergie nur in einer Richtung ausbreiten kann, tritt am offenen Ende die Ausbreitungsmöglichkeit nach drei Dimensionen, also eine Energieverdünnung ein. Daher erfolgt hier Reflexion, die derjenigen an einem Medium mit größerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit völlig analog ist.“ Mit diesen Definitionen behandelt nun der Verfasser die Erscheinungen an der offenen Pfeife, indem er zu der Poissonschen Annahme der unvollkommenen Reflexion noch die Eulersche Annahme der Absorption von Schwingungs-

¹⁾ K. Uller, Tonerzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen. ZS. f. Phys. 6, 100, 1921.

²⁾ G. Schweickert, Bemerkungen usw. Ebenda 6, 141, 1921.

energie bei der Ausbreitung hinzunimmt, und glaubt damit alles erklärt zu haben. Trotz meiner Aufhellung des wahren Sachverhaltes beharrt der Verfasser bei seinen Begriffen und unterstreicht sie sogar in seinen kritischen Bemerkungen zu meiner Mitteilung. Wie wenig sich der Verfasser obendrein in meine Arbeit vertieft hat, beweist folgende Ausführung: Demgegenüber möchte ich zunächst darauf hinweisen, daß doch ohne Zweifel die gebundene Verzerrungswelle eine ganz andere Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben muß als die Wellen in der eingeschlossenen Luft, so daß die Wellenflanke in der Wandung viel größere Wellenlänge hat als die Wellen in Luft (S. 142).

Ich möchte nun meinerseits bei dieser Gelegenheit zwei allgemeine Bemerkungen machen. Einmal bin ich sachlich berechtigt, jeden Einwand gegen meine Erklärung des Vorganges an der tönenden Pfeife, der nicht mit dem strengen Nachweis aus den Feldgleichungen verbunden werden kann, daß in einem homogenen Mittel eine Welle eine ihr entgegenlaufende hervorruft, mit Stillschweigen zu übergehen. Ferner habe ich in der angezogenen Mitteilung deutlich zu erkennen gegeben, daß sie die Einleitung zu einem großen Gedankenzusammenhang ist, der jetzt nach und nach zur Veröffentlichung gelangen soll. Es wird sich empfehlen, denselben zunächst einmal möglichst wenig voreingenommen in sich aufzunehmen und im Urteil sich zurückzuhalten. Manche anfängliche Einwendung wird sich so von selbst erübrigen, wenn man schließlich in die Lage versetzt ist, das Ganze zu überschauen und zu finden, daß auch viele gute Stützpunkte vorhanden sind. Die Mitteilungen im Gauverein sind nur Auszüge aus umfangreichen strengen Begründungen, die auf die Feldgleichungen zurückgehen.

Gießen, 19. Oktober 1921.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn D. Coster: „Zur Systematik der Röntgenspektren“.

Von Adolf Smekal in Wien.

(Eingegangen am 25. Oktober 1921.)

Herr Coster äußert in seiner oben genannten schönen Arbeit mit Bezugnahme auf die Bohrsche Einteilung der Elektronenschalen der Atome in einzelne Untergruppen folgendes¹⁾: „Herr Smekal will dies noch weiter treiben und ebensoviel Elektronarten annehmen, wie es überhaupt Unterniveaus im Röntgenspektrum gibt. Dies sucht er durch die Annahme einer dritten Quantenzahl auf ziemlich willkürliche Weise zu erreichen. (Man bekommt nach seiner Annahme eigentlich zu viel Unterniveaus.)“

Diese Behauptung ist nicht zutreffend und scheint auf einem Mißverständnisse zu beruhen. Ich habe bei meiner Einordnung der Röntgenlinien in ein bestimmtes Frequenzschema²⁾ [das von den Arbeiten der Herren Coster³⁾, Dauvillier⁴⁾ und Wentzel⁵⁾ in allem Wesentlichen bestätigt wird] stets stillschweigend angenommen, daß die Elektronenschalen als Ganzes gequantelt seien und dementsprechend mit Rücksicht auf die neuen Bohrschen Ergebnisse in einer Nachschrift⁶⁾ hervorgehoben, daß diese Interpretation der verschiedenen Energieniveaus für die Einordnung der Linien an sich natürlich belanglos ist. Hingegen habe ich zuerst auf die Notwendigkeit einer räumlichen Quantelung der Röntgen-Elektronenschalen mittels dreier (voneinander unabhängiger) Quantenzahlen hingewiesen, sowie auf die Möglichkeit, daß energetisch ungleichwertige Elektronen an derselben Schale teilnehmen⁷⁾, welche Folgerungen sich gerade in der von Herrn Coster herangezogenen Bohrschen Theorie in ganz

¹⁾ ZS. f. Phys. **6**, 185, 1921; S. 197—198.

²⁾ Wien. Ber. **130** [2a], 25, 1921 (Sitzung vom 10. Februar 1921); ZS. f. Phys. **5**, 91, 121, 1921.

³⁾ D. Coster, ZS. f. Phys. **5**, 139; **6**, 185, 1921.

⁴⁾ A. Dauvillier, C. R. **172**, 1350; **173**, 35, 1921.

⁵⁾ G. Wentzel, ZS. f. Phys. **6**, 84, 1921.

⁶⁾ ZS. f. Phys., l. c. S. 128.

⁷⁾ A. Smekal, Wien. Ber. **129** [2a], 635, 1920, § 6, 7; ZS. f. Phys. **4**, 26, 1921.

bestimmter Weise verwirklicht finden. Nirgends wurde jedoch behauptet, daß alle Energieniveaus besonderen Elektronenuntergruppen entsprechen müßten.

Die Benutzung dreier unabhängiger Quantenzahlen für die Festlegung des Quantenzustandes einer Elektronenschale oder jeder ihrer Untergruppen wird von den allgemeinen Regeln des Quantenansatzes gefordert. Sie erfolgte insofern nicht willkürlich, als sie sich, mit Rücksicht auf die „Wasserstoffähnlichkeit“ gewisser Röntgenlinien, an die räumliche Quantelung des Wasserstoffatoms anschließt. Ordnet man allen Untergruppen einer Elektronenschale, wie es ja auch Herr Coster zu tun scheint, eine „totale Quantenzahl“ als Summe aller Einzelquantenzahlen zu, so kann aus seinem und Herrn Wentzels wichtigen Auswahlprinzip gefolgert werden ¹⁾, daß diese totale Quantenzahl in der Tat als Summe dreier unabhängiger Quantenzahlen aufgefaßt werden muß. Im besonderen ergeben sich die bei Herrn Wentzel (l. c.) auftretenden beiden Quantenzahlen n und m , in meinen früheren Bezeichnungen (n_3, n_1, n_2) ausgedrückt, zu

$$\begin{aligned} n_3 &= n \\ n_3 + n_1 &= m \\ (n_3 + n_1 + n_2 &= \text{totale Quantenzahl}). \end{aligned}$$

Ferner stellt sich jetzt heraus, daß n_1 anscheinend nur die Werte 0 oder 1 haben kann, entsprechend dem alternierenden Auftreten regulärer und irregulärer Niveau-Dubletts. Da diese Einschränkung seinerzeit nicht bekannt war, ergaben sich bei der Abzählung der zu einer vorgegebenen totalen Quantenzahl möglichen Anzahl von Zuständen der als Ganzes gequantelten Elektronenschalen in der Tat zu viele Möglichkeiten, doch wurde schon damals auf das mögliche Ausfallen gewisser Quantenzahlkombinationen hingewiesen ²⁾.

Die seinerzeit den L - und M -Niveaus zugeordneten Quantenzahltripel stellen sich bei obiger provisorischer Auffassung auf Grund

¹⁾ Herr Coster hat sich in seiner Arbeit über die physikalische Deutung seiner „ $a-b$ -Regel“ nach freundlicher Mitteilung absichtlich nicht ausgesprochen. In der Tat ist obige Zerlegung der Quantenzahlen n und m auch nicht eindeutig. Nach einem Gedanken von Herrn Wentzel kann man sogar eine dieser beiden Zahlen dem ionisierten, die andere aber dem nichtionisierten Schalenzustande zuordnen. — In der letzten Veröffentlichung von Sommerfeld und Wentzel (ZS. f. Phys. 7, 86, 1921), in der ähnlich wie bei Coster die Differenz: Gesamtquantenzahl minus Azimutalquantum mit zweifellosem Erfolge als Radialquantum gedeutet wird, kommt eine Interpretation der „Grundquantenzahl“ m allerdings auch noch nicht vor (Anm. b. d. Korr.).

²⁾ Nach neueren Ergebnissen von Herrn Dauvillier (C.R. 173, 647, 1921) scheint es hingegen, als ob doch noch mehr Energieniveaus vorhanden wären, als man bisher nach Wentzel-Coster angenommen hat (Anm. b. d. Korr.).

des Wentzel-Costerschen Auswahlprinzips sämtlich als zutreffend heraus, mit Ausnahme von M_3 , welchem die Kombination (1, 0, 2) anstatt (1, 2, 0) zuzuordnen ist. Schließlich möge noch hervorgehoben werden, daß jedes dieser Quantenzahltripel auf Grund der Bohrschen Anschauungen offenbar die Bewegungen der Elektronen jener Untergruppe einer Schale charakterisiert, aus der ein Elektron entfernt wird, und zwar nachdem diese Entfernung, die nicht bloß auf eine einzige Art möglich zu sein braucht, stattgefunden hat.

Baldunstein a. d. Lahn, 27. September 1921.

Autorenregister.

- Born, Max. Über elektrostatische Gitterpotentiale. S. 124.
 — Zur Thermodynamik der Kristallgitter. S. 217.
- Chwolson, O. Zur Frage über die Struktur des Atomkernes. S. 268.
- Eddington, A. S. Das Strahlungsgleichgewicht der Sterne. S. 351.
- Estermann, I. s. Volmer.
- Ettisch, Margarete, Polanyi, M. und Weissenberg, K. Über Faserstruktur bei Metallen. (1. Mitt.) S. 181.
- Fürth, Reinhold. Bemerkungen zu Herrn Kurt Wolters Arbeit „Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck“. S. 406.
- Gerlach, Walther u. Pauli, Otto. Das Gitter des Magnesiumoxyds. S. 116.
- Groß, Friedrich. Über die Berechnung der Resonanzwellenlängen des selektiven Photoeffektes. S. 316.
- Gudden, B. und Pohl, R. Über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit. S. 65.
- Hjalmar, Elis. Beiträge zur Kenntnis der Röntgenspektren. S. 341.
- Hoffmann, G. Zur experimentellen Entscheidung der Frage der Radioaktivität aller Elemente. II. S. 254.
- Jaeger, W. und Steinwehr, H. v. Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Mischungen von Quecksilberisotopen. S. 111.
- Knipping, Paul. Die Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe. S. 328.
- Küstner, Hans. Der entstellende Einfluß des Spektrometerkristalls auf das kontinuierliche Röntgenspektrum. S. 97.
- Landé, A. Über den anomalen Zeemaneffekt (II. Teil). S. 398.
- Magnus, A. Beitrag zur Born-Brodyschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 141.
- Mecke, R. Über Seriengesetzmäßigkeiten im Resonanzspektrum des Jods. S. 73.
- Pauli, Otto s. Gerlach.
- Pohl, R. s. Gudden.
- Polanyi, M. Das Röntgen-Faserdiagramm. (1. Mitteilung.) S. 149.
 — Über die Natur des Zerreißvorganges. S. 323.
 — s. Ettisch.
- Pringsheim, Peter. Über die Abweichungen von der Stokeschen Regel bei der Erregung der Joddampffluoreszenz. S. 206.
- Ray, Satyendra. Über parallele Störungen von parallelen erdmagnetischen und erdelektrischen Elementen. S. 201.
- Rosenberg, H. Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen in der Nähe des Entladungspotentials und ihr Einfluß auf die Ergebnisse photometrischer Messungen. S. 18.
- Schaefer, Clemens. Eine Bemerkung zum T^3 -Gesetz der spezifischen Wärmen fester Körper. S. 287.
 — und Schubert, Martha. Ultrarote Eigenfrequenzen der Selenate und Chromate. S. 297.
 — — Ultrarote Eigenfrequenzen der Chlorate, Bromate, Jodate. S. 309.
 — — Ultrarotes Reflexionsvermögen von SiO_2 . S. 313.
- Schramm, E. s. Seeliger.
- Schubert, Martha s. Schaefer.

- Schweikert, G. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Karl Uller: „Tonerzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen.“ S. 144.
- Seeliger, R. und Schramm, E. Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß. III. Vervollständigung des Beobachtungsmaterials. S. 93.
- Smekal, Adolf. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn D. Coster: „Zur Systematik der Röntgenspektren.“ S. 410.
- Sommerfeld, A. u. Wentzel, G. Über reguläre und irreguläre Dubletts. S. 86.
- Sponer, Hertha. Über die Häufigkeit unelastischer Zusammenstöße von Elektronen mit Quecksilberatomen. S. 185.
- Steinwehr, H. v. s. Jaeger.
- Stern, Otto. Ein Weg zur experimentellen Prüfung der Richtungsquantelung im Magnetfeld. S. 249.
- Szivessy, G. Zur magnet. Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. S. 285.
- Uller, Karl. Eine Antwort zu meinem Vortrag über Tonerzeugung. S. 408.
- Urbschat, R. Die reversible magnetische Permeabilität des Eisens bei hohen Frequenzen. S. 260.
- Volmer, M. u. Estermann, I. Über den Verdampfungskoeffizienten von festem und flüssigem Quecksilber. S. 1.
- — Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen. S. 13.
- Weissenberg, K. s. Ettisch.
- Wentzel, G. s. Sommerfeld.